Aus der Prothetischen Abteilung
(Leiter: Prof. Dr. H. Kirsten)
der Poliklinik und Klinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten
(Direktor: Prof. Dr. med. Dr. med. dent. E. Harndt)
der Freien Universität Berlin

Untersuchungen über die Auswirkungen von Trocken- und Naßpolymerisation auf zahnärztliche Kunststoffe durch mechanische Prüfmethoden

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der zahnmedizinischen Doktorwürde
an der
Medizinischen Fakultät
der
Freien Universität Berlin

vorgelegt von

KLAUS-JÜRGEN STAWECKI
AUS KÖNIGS-WUSTERHAUSEN

ROTAPRINTDRUCK · BERLIN

1964

Aus der Prothetischen Abteilung
(Leiter: Prof. Dr. H. Kirsten)
der Poliklinik und Klinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten
(Direktor: Prof. Dr. med. Dr. med. dent. E. Harndt)
der Freien Universität Berlin

Untersuchungen über die Auswirkungen von Trocken- und Naßpolymerisation auf zahnärztliche Kunststoffe durch mechanische Prüfmethoden

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der zahnmedizinischen Doktorwürde
an der
Medizinischen Fakultät
der
Freien Universität Berlin

vorgelegt von

KLAUS-JÜRGEN STAWECKI
AUS KÖNIGS-WUSTERHAUSEN

ROTAPRINTDRUCK · BERLIN

Dekan: Prof. Dr. med. Dr. med. dent. Ewald Harndt

Referent: Prof. Dr. med. Dr. med. dent. Ewald Harndt

Korreferenten: Priv.-Doz. Dr. med. dent. Karl Eichner

Prof. Dr. Dr. Karl Freudenberg

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät der Freien Universität Berlin

Promoviert am: 9. Dezember 1961

Inhaltsverzeichnis

Seite

I. Einleitung

Allgemeines über Kunststoffe..... 1

II. Hauptteil

1. Allgemeines über Polymerisation... 3

2. Zusammenfassung der bekannten Polymerisationsverfahren.... 7

3. Die Polymerisation im Wasserbad.... 9

4. Die Polymerisation im Trockenschrank.. 11

5. Versuchsanordnung.....

6. Festigkeitsprüfungen von Prothesenkunststoffen.... 14

7. Der Biegeversuch 17
7a) Ergebnis der Biegefestigkeitsprüfung 24

8. Die Schlagzähigkeitsprüfung ... 24
8a) Ergebnis der Schlagzähigkeitsprüfung 24

9. Der Dauerbiegeversuch ... 25
9a) Ergebnis des Dauerbiegeversuches.. 30

10. Die Härteprüfung ... 34
10a) Ergebnis der Härteprüfung ... 35

11. Erläuterungen zur statistischen Rechnung 40

III. Zusammenfassung und Ergebnisse 44

Literaturverzeichnis 47

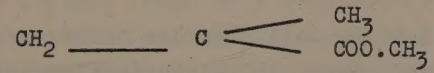
Lebenslauf 53

Nachsatz 55

Einleitung

Die Kunststoffe gehören in unserer Zeit zu den wichtigsten Werkstoffen. In den verschiedenen Zweigen der Technik - von der Schwerindustrie bis zur Gebrauchsgüter-Industrie - sind die Kunststoffe unentbehrlich geworden. Als Beispiele seien genannt: geräuscharme Getrieberäder, abrasionsfeste Lagerschalen mit Wasserschmierung, hitzebeständige Wicklungen für Elektromotoren, Metallkleber oder Schaumstoffe - ja sogar in der Textil-Industrie werden Kunststoffe verarbeitet; ein umfangreiches Anwendungsgebiet.

Auch die Zahnheilkunde zieht Nutzen aus der ständig steigenden Entwicklung, die bewirkte, daß die Kunststoffe nach dem Jahre 1950 die Produktionszahlen von Nichteisen-Metallen überflügeln konnten. So werden Instrumente und Einrichtungsgegenstände, vor allem aber Werkstoffe für die Prothesen- und Zahnherstellung, sowie Abdruck- und Modellmaterialien aus Kunststoffen hergestellt. Die Erfolge der Chemiker in den letzten Jahrzehnten auf diesem Gebiet brachten damit große Fortschritte primär für die zahnärztliche Prothetik. Auf der Suche nach einem Werkstoff, der den Kautschuk als Prothesenmaterial zu ersetzen vermochte, der eben so einfach zu verarbeiten war und ebenso fest war, dabei jedoch dessen Nachteile in kosmetischer und hygienischer Hinsicht vermied, schien ein Erfolg errungen zu sein. Als in den dreißiger Jahren es Bauer gelang, ein organisches Glas herzustellen, war der Ausgangsstoff aller heutigen Prothesenwerkstoffe gefunden: der Methacrylsäuremethylester.



Mit dieser Entdeckung fand eine hundertjährige Entwicklung ihr Ende. Sie begann im Jahre 1829, als Goodyear die Vulkanisation des Kautschuks fand und wenige Jahre später das Linoleum entdeckt wurde. Heute werden beide Stoffe

nicht mehr zu den Kunststoffen im engeren Sinne gezählt, doch ist ihre Zuordnung zu diesem Gebiet gerechtfertigt, weil die bei ihrer Herstellung und Verarbeitung gewonnenen Erfahrungen die spätere Kunststoffentwicklung stark beeinflußten. Der erste eigentliche Kunststoff war das Zelluloid, das im Jahre 1870 als Verbindung von Nitrozellulose und Kampfer gewonnen wurde. Es wurde - vor allem in Amerika - zu Prothesen verarbeitet, wie auch die Phenolharze, die um die Jahrhundertwende auf dem Markt als Bakelite erschienen. Alle diese Materialien waren jedoch nur Stufen auf dem Weg vom Kautschuk als dem beherrschenden Prothesenwerkstoff zum heute wohl ausschließlich verwendeten Methacrylsäuremethylester und seinem ersten Vertreter, dem Paladon.

Etwa 250 Veröffentlichungen, die sich mit Verbesserungen der Verarbeitungsmethodik oder mit Werkstoffprüfungen befassten, wurden in den letzten 20 Jahren herausgegeben. Es wurden verschiedene zahnärztliche Kunststoffe in den Handel gebracht, die auf Methacrylsäuremethylester-Basis hergestellt sind und zu Erleichterungen in der Verarbeitung durch Änderung der Anquellzeit des Monomer-Polymer-Teiges führten, und die auch Änderungen der Polymerisationsverfahren brachten.

Die Aufgabe dieser Arbeit ist es, die neuerdings stark propagierte Trockenpolymerisation mit Hilfe mechanisch-physikalischer Prüfmethoden gegenüber dem bisher geübten Naß-Polymerisationsverfahren zu prüfen und festzustellen, ob sie Vorteile bringt. Die Untersuchungen wurden mit Paladon und Paladon "spezial" der Firma Kulzer (Bad Nauheim), mit Optodont der Firma Bayer (Lverkusen) und mit Stellon der Firma de Trey (Wiesbaden) durchgeführt.

Als Trockenpolymerisation soll hier die Aushärtung eines durch Vermengung von Pulver und Flüssigkeit entstandenen Teiges, der in eine Gipsform gepresst wurde, verstanden sein. Die Naßpolymerisation bezeichnet die Aushärtung dieses Kunststoffteiges in kochendem Wasser.

II. Hauptteil

1. Allgemeines über Polymerisation

Die Chemie teilt die als Kunststoffe bekannten Verbindungen in zwei Gruppen ein. Nach Art ihrer Entstehung werden

a) die durch Polykondensation entstandenen Stoffe als Polykondensate oder als Kunstharze bezeichnet, während

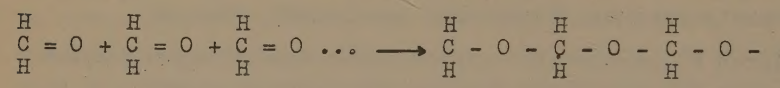
b) die durch Polymerisation entstandenen Verbindungen Polymerisate oder eigentliche Kunststoffe genannt werden.

Als Polykondensation im chemischen Sinne bezeichnet man die Zusammenlagerung vieler Moleküle, die aus zwei verschiedenen Ausgangsprodukten bestehen. Unter Ausscheidung eines Nebenproduktes - zum Beispiel Wasser - entsteht ein völlig neuer Stoff, der andere physikalische Eigenschaften als die Ausgangsstoffe hat. Das älteste Beispiel beitet das Bakelit, das durch Reaktion des Phenols mit Formaldehyd entsteht. Versuche, die Polykondensate in die Zahnheilkunde einzuführen, sind fehlgeschlagen. Den einzelnen Werkstoffen mangelte es an Elastizität, Form- oder Farbbeständigkeit. Die mundbeständigeren Polymerisate haben sich als zweckmäßiger und günstiger erwiesen.

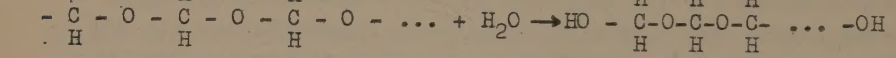
Unter Polymerisation versteht man die Zusammenlagerung einer Vielzahl von Molekülen eines einzigen Ausgangsmaterials - flüssiges Monomer - zu einem neuen Produkt mit dem vielfachen Molekulargewicht des Ausgangsproduktes. Das Entstehungsprodukt ist fest und heißt Polymer. Es entsteht kein Nebenprodukt.

Das Monomer trägt eine reaktionsfähige Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen. Wird diese Doppelbindung aktiviert, so spaltet sie sich auf und gibt ihre Aktivierungsenergie an ein Nachbarmolekül weiter. Auf diese Weise läuft eine einmal eingeleitete Polymerisation als Kettenreaktion weiter, bis irgendein Hinderungsgrund das weitere Kettenwachstum hemmt, wodurch es zum Kettenabbruch kommt. Das ferti-

ge Polymerisat hat die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung wie das Monomer. Die folgende Formel soll eine solche Kettenbildung aufzeigen. Zunächst lagern sich zwei Moleküle Formaldehyd zusammen, wodurch die beiden Kohlenstoff-Atome durch eine Sauerstoffbrücke verknüpft werden. Dann addiert sich an die freigewordenen Valenzen ein drittes und viertes Molekül, bis die Kettenbildung unterbrochen wird:



Die Formel zeigt das Schema einer Kettenbildung. Die Unterbrechung dieser Kettenbildung, zum Beispiel durch Wasseranlagerung, zeigt die folgende Formelzeichnung (nach Langenbeck):

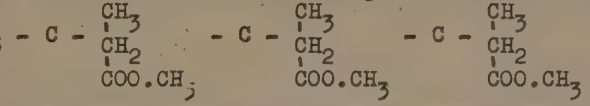


Es wird also vorausgesetzt, daß bei Überführung des flüssigen, niedermolekularen Monomers in das hochmolekulare Polymer unter gleichzeitiger Änderung des Aggregatzustandes eine ungesättigte Gruppe vorhanden ist. Die Reaktion kann nur stattfinden bei vorhandener Möglichkeit der Absättigung freier Valenzen, Restvalenzen oder durch Reaktion labiler Ringverbindungen. So aktivierte Moleküle sind in der Lage, sich mit anderen Molekülen linear oder netzartig, in jedem Falle aber kettenförmig zusammenzulagern. Bei der Kettenbildung werden die Moleküle enger aneinander gezogen, was einen erheblichen Volumenschwund zur Folge hat. (Nach Vernon ist das spezifische Gewicht des monomeren Methacrylsäuremethylesters 0,95, das des Polymers dagegen 1,2).

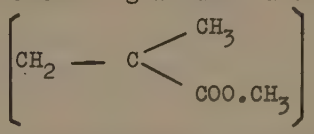
Erst die Verkettung der monomeren Einzelmoleküle zu langgliedrigen, polymeren Vielzahlmolekülen - Makromolekülen - führt zu den erstrebten hochmolekularen Verbindungen. Die so entstandenen Ketten des Polymers sind derart untereinander verflochten und verschlungen, daß man ihre Struktur mit der eines Wattebausches vergleichen kann (Holzhausen). (28).

Die meisten Polymerisationskunststoffe sind auf dem Methacrylsäuremethylester aufgebaut. In reiner Form ist dieser Ester ein klarer, durchsichtiger Stoff, der jeweils zu seinem Verwendungszweck gefärbt werden kann. Ausgangsprodukt ist das Monomer:

Es kann durch Polymerisation und die dadurch bedingte Kettenbildung in den klaren polymeren Bestandteil übergeführt werden. Für eine solche Kette ergibt sich die folgende Struktur:



Für das ganze Molekül gilt dann diese Formel:



Die Anzahl der Grundmoleküle wird durch n angegeben. Alle diese Grundmoleküle zusammen bilden das Makromolekül. Qualitativ hochwertiges Polymer läßt sich aus reinem Monomer herstellen. Der Zusatz polymeren Materials zeigte aber, daß die Polymerisation und die Verarbeitungsmethode - speziell für die Belange der Zahnheilkunde - wesentlich erleichtert wurde. Als polymerer Zusatz wurde bereits polymerisiertes Material verwendet, das zu Pulver zermahlen wurde. Um direkt zum polymeren Pulver zu gelangen, beschreibt Bauer (6) zwei Verfahren, die er als

a) Emulsionspolymerisation bezeichnet; Monomeres wird in Wasser gelöst und polymerisiert. Das entstehende Polymerisat kristallisiert als Pulver aus.

b) Die Perlpolymerisation geschieht in gleicher Weise, jedoch unter Zusatz von Katalysatoren.

Nach Untersuchungen von Haefeli (21) tragen die so entstandenen Kugeln Luft- und Wassereinschlüsse in sich; ein Herstellungsfehler, der heute kaum noch vorkommt. Die Schliffpolymerisate, die durch Spanung eines Blockes Polymerisat entstehen, sind mechanisch weitaus besser. Andere Autoren bestätigen jedoch diese Überlegenheit des Blockpolymerisates nicht.

Die heute auf dem Markt erscheinenden Materialien sind als Monomer wie auch als Polymer stets aus dem gleichen Ausgangsstoff hergestellt. Das Pulver wird in mittleren Polymerisationsgraden von etwa 100 000 geliefert.

Die Polymerisationsfaktoren sind Druck, Temperatur und Zeit. Von ihnen hängt der Polymerisationsverlauf ab und damit die Größe der Moleküle im Endprodukt, das heißt der Polymerisationsgrad. Der Polymerisationsgrad ist proportional dem Molekulargewicht einer Verbindung und ist als Maßstab der Hochwertigkeit und Güte eines Kunststoffes zu verstehen. Als hochpolymere Verbindungen werden solche mit einem Molekulargewicht von 600 000 bis 800 000 bezeichnet. Verschiedentlich wird sogar der Wert 1 000 000 erreicht. Mittlere Polymerisationsgrade sind Molekulargewichte von etwa 50 000 bis 100 000, während Verbindungen darunter als niederpolymer bezeichnet werden.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit einer Verbindung ist durch die Eigenart des einzelnen Moleküls festgelegt; es läßt sich jedoch durch Aktivatoren die Reaktion wesentlich beeinflussen. Zur Gruppe der Aktivatoren gehören zum Beispiel die Katalysatoren: Metalle, Peroxyde, Säuren, Basen und andere. Diese Stoffe beschleunigen den Ablauf der Reaktion. Antikatalysatoren (Jod, Schwefel, Phenole u.a.) hemmen die Geschwindigkeit. Sie werden angewandt, um bei Lagerung eines Monomers die Selbstpolymerisation zu verhindern. Auch Farbzusätze, Pufferstoffe und Regler haben Einfluß auf den Polymerisationsverlauf. Diese Eigenschaften nutzt man bei den sogenannten Autopolymerisaten. Bei ihnen wird die Polymerisation in Gegenwart spezieller, reaktionsauslösender Katalysatoren geführt und erfolgt schon bei Raumtemperatur. Man spricht dann von einer Kaltpolymerisation. Die ersten, für diesen Zweck eingesetzten Beschleuniger waren die tertiären Amine. Es wurden dann später noch weitere Katalysatorsysteme - meist Redoxsysteme - gefunden und in Gebrauch genommen. Es ist auch geglückt, die mechanischen Werte dieser Polymerisate denen der klassischen Heißpolymerisate anzunähern. Durch diese Kaltpolymerisation wird der Arbeitsgang zur Herstellung einer Prothese vom Zeitpunkt des Einbringens des Teiges in die Küvette bis zum Aushärten beträchtlich verkürzt.

2. Zusammenfassung der bekannten Polymerisationsverfahren

Die Industrie kennt die Erzeugung von Kunststoffgegenständen entweder aus Polymerem (Spritzgußverfahren) oder aus Monomerem (durch Polymerisation unter Verwendung von Katalysatoren). Sie kennt aber keine Chemoplaste, wie sie in der Zahnheilkunde verarbeitet werden. Dieses, etwas eigenwillige Verfahren hat nur in unserem Gebiet Anklang gefunden und hier zu immer neuen Aufgaben und Fragestellungen geführt.

Die Einführung der Kunststoffe wurde mit einer Reihe materialbedingter Schwierigkeiten erkauft. Beim Kautschuk waren die materialtechnischen Eigenschaften zufriedenstellend, nicht jedoch seine kosmetische Wirkung. Die ersten Kunststoffe hingegen boten zunächst in kosmetischer Hinsicht Verbesserungen, ihre Stabilität und Mundbeständigkeit waren nicht befriedigend. Ständige Verbesserungen am Grundstoff und in der Polymerisationsart führten zum heutigen Entwicklungsstand.

Es war in erster Linie die Polymerisationsart, die - wie rückschauend gesagt werden kann - reform- bzw. verbesserungsbedürftig blieb. Erst kürzlich gab die Herausgabe eines neuen Heißluft-Polymerisationsgerätes von seiten der Industrie Anlaß zu den vorliegenden Untersuchungen.

Es erscheint notwendig, die bekannten Polymerisationsverfahren kurz zu erläutern:

Die erste Polymerisationsvorschrift der Firma Kulzer verlangte kurzzeitiges Erhitzen und danach das sofortige Abkühlen der Küvette unter kaltem Wasser. Die Ergebnisse dieser Methode waren wenig befriedigend und ließen oft den Unmut über die neuen Materialien laut werden. Poröse und verfärbte Stücke waren häufige Entstehungsprodukte. Die Ursachen dieser Verfärbungen wurden erst später nachgewiesen.

Eichner (14) stellte fest, daß der Polymerisationsverlauf exotherm verläuft (Abb 1).

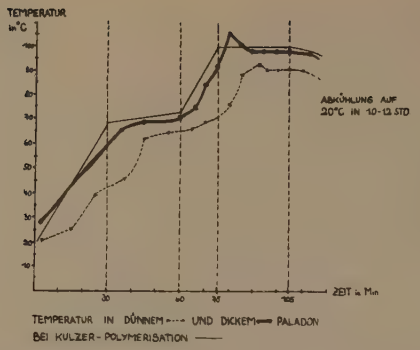


Abb.1: Temperatur in dünnem und dikkem Paladon bei Kulzer-Polymerisation (nach Eichner).

Es wird also Wärme frei. B ei dünneren Prothesenteilen kann diese Wärme keinen schädigenden Einfluß ausüben. In dicken Kunststoffteilen ist das jedoch möglich. Temperaturmessungen im Kunststoff während der Kulzer-Polymerisation in dünnem und dickem Kunststoff zeigen, daß die Temperatur auf über 100°C im dicken Abschnitt steigen kann. Das führt zu Siedeblasen im Poylmerisat, da die monomere Flüssigkeit bei 100,3°C siedet. Die Wärme des Wasserbades muß demnach so geführt werden, daß es nicht zu einer so schnellen Wärmeproduktion kommt. Die Zeit der Wasserbadtemperatur bei 70°C muß bei dicken Kunststoffstücken auf 60 Minuten oder mehr verlängert werden.

Aber nicht nur auf die Homogenität des Polymerisates, sondern auf dessen Formtreue hat die Polymerisationsdauer Einfluß. Miersch (48) konnte durch Untersuchungen feststellen, daß das Kurzzeit-Polymerisationsverfahren mit dem schnellen Abkühlen der Prothesen in der Küvette unter kaltem Wasser eine Deformation der Prothesenbasis in Richtung auf eine Streckung hin zur Folge hat. Starke Abweichungen sind im Vestibulum und am Gaumen gemessen worden. Andere Verfahren erwiesen sich in bezug auf Verformung als wesentlich günstiger.

Von der Firma Kulzer wurde später ein Naß-Polymerisationsverfahren entwickelt (Kulzer-Polymerisation), das besonderen Wert auf den langsamen Temperaturanstieg des Wassers bis 70°C und ein Verweilen bei dieser Temperatur je nach Stärke des z u polymerisierenden Körpers vorsah. Nach einviertelstündigem

Anstieg von 70°C auf 100°C folgt das langsame Abkühlen des Wasserbades über sechs bis acht Stunden bis zur Zimmertemperatur. Dieses Verfahren kann als die Standard-Methode angesehen werden. Aufwand und Dauer stehen in gutem Verhältnis zum Endprodukt, wie viele mechanische Prüfungen zeigen. (Eichner) (13).

Bauer (8) hat die Langzeit-Tieftemperatur-Polymerisation (LTP) im Wasserbad empfohlen. Bei dieser wird die Temperatur des Wassers 10 Stunden lang bei 60°C gehalten und dann abschließend nur eine halbe Stunde bei 100°C polymerisiert. Die langsame Abkühlung schließt die Polymerisation ab.

Die Langzeit-Tieftemperatur-Polymerisation im Trockenschrank wird von Janke (33) sehr propagiert. Er führt Schäden im Kunststoff und als ihre Folge Verfärbungen der Prothesen sowie Schleimhautirritationen auf submikroskopische Wasserschäden des Kunststoffes zurück. Er ist der Meinung, daß diese bei der Polymerisation im trockenen Milieu auszuschalten sind.

Die Polymerisation im Drucktopf, wie Kulzer sie schon im Jahre 1935 vorschlug, ebenso wie die Methode nach Ross im Überdruckverfahren, haben sich keine Geltung verschaffen können, obwohl die Erfolge eindeutig waren.

Über die Autopolymerisate als eine andere Art der Polymerisation ist weiter oben berichtet worden.

3. Die Polymerisation im Wasserbad

Die Kulzer-Polymerisation als Standard-Methode des Naß-Verfahrens bestätigt sich selbst durch ihre den praktischen Verhältnissen angemessene Einfachheit; sie ist billig und zeitsparend. Deswegen wird sie, auch wenn der Trockenmethode Vorteile zugesprochen werden, allgemein angewendet werden.

Zur Polymerisation genügt ein normaler Kochtopf, dessen Temperaturregelung bei ständiger Beobachtung leicht zu handhaben ist. Unabhängiger und genauer arbeitet ein Automat, wie er von Heinson nach Anregung von Eichner entwickelt wurde.

Der Erfolg der Naß-Polymerisation ist jedoch in hohem Maße von einer guten Isolation abhängig. Holzhausen (28) gibt als Gründe zur Isolation folgendes an:

a) Feuchtigkeitsschutz für den Kunststoffteig (das überschüssige Anrührwasser des Gipses entweicht bei Erhitzung als Wasserdampf)

b) Erzielung einer glatten Oberfläche des Modells. Damit wird ein Anhaften des Kunststoffteiges an den Wänden der Hohlform verhindert und das Fließvermögen des Kunststoffes hierdurch unterstützt

c) Erleichterung des Ausbettens durch Verschließen der Gipsporen

d) Erhöhung der physiologischen Verträglichkeit der Kunststoffe im Munde. (Janke (33) hat schon vorher auf die schädigenden Einflüsse von Mikroporositäten auf die Schleimhaut hingewiesen).

Ein Isoliermittel soll - nach Holzhausen (28) demnach folgende Eigenschaften haben:

1. Einfache Anwendung (z.B. Aufstreichen der Isolierflüssigkeit auf den Gips)
2. Gutes Haftvermögen am Gips
3. Der Isolierfilm soll möglichst dünn und gleichmäßig sein, um die Konturen des Schleimhautreliefs nicht zu verwischen
4. Das Isoliermittel soll keine Lösungsmittel enthalten und soll selbst durch Acrylsäure nicht lösbar sein
5. Hitzebeständigkeit
6. Oberflächenglätte
7. Wasserundurchlässigkeit.

Als das einzige Isoliermittel, das die vorgenannten Anforderungen vollständig erfüllt, hat sich die Zinnfolie bewährt. Nur sie schaltet den Einfluß von Flüssigkeiten, insbesondere des durch den Gips dringenden Wassers, aus. Sie entspricht der von Uhlig (76) geforderten absoluten Isolation zur

Schwundlenkung beim Abkühlprozess.

Die Wasseraufnahme des Plexiglases wird mit 2 Gramm pro Tag und Quadratmeter angegeben. Die durch die Quellung bedingte Volumenzunahme führt zu einer Verringerung der intermolekularen Haltekräfte, da die Molekülabstände verbreitert werden. Der gleichzeitige Angriff von Feuchtigkeit und erhöhter Temperatur wirkt sich besonders ungünstig aus. Deswegen sollte man bestrebt sein, die Zeit der Erhitzung auf 100°C bis 120°C möglichst kurz zu halten (Janke). Die Isolation mit Zinnfolie ist jedoch wenig gebräuchlich, weil sie zu umständlich ist, und weil sie eine Konturenechtheit durch ihre relative Stärke nicht gewährleisten kann.

Die Zinnfolien-Ersatzmittel - wie das auf Alginatbasis hergestellte Fenix - erfüllen recht gut ihren Zweck und sind leichter zu verarbeiten. Ihre isolierende Wirkung, besonders gegenüber dem Wasserdampf, ist weitgehend gegeben, jedoch nicht vollkommen (Eichner 13). Zusammenfassend läßt sich also anführen, daß als Vorteil des Naß-Verfahrens seine einfache Handhabung genannt werden kann, es ist billig und nimmt relativ kurze Zeit in Anspruch. Als Nachteil sei vermerkt, daß es nicht möglich ist, in der Praxis einwandfreie Isolationen gegen Wasser zu schaffen.

4. Die Polymerisation im Trocken-Schrank

Einer der eifrigsten Verfechter der Polymerisation im Trockenschrank ist Janke (35). Er glaubt mit diesem Verfahren einen Weg gegen Mikriporositäten in den Prothesenkunststoffen und gegen die Dauerreize bei Restmonomergehalt gefunden zu haben. Beide auszuschalten sei die wesentliche Forderung für einen Werkstoff mit guten mechanischen Qualitäten.

Die Porositäten entstehen durch Bildung von Siede- und Verdampfungsblasen, aber auch durch eingeschlossene Luft. Der Siedepunkt der monomeren Flüssigkeit liegt bei 100,3°C. Wird dem im Gips vorhandenen, nicht abgebundenen Wasser der Zutritt zum Monomer nicht verwehrt, so kommt es zu einem azeotropen Gemisch, bei dem der Siedepunkt bis auf 80°C erniedrigt sein

kann, wenn das Mischungsverhältnis entsprechend ist. Infolge der exothermen Wärmebewegung erfolgt während der Polymerisation ein Anstieg der Temperatur im Inneren des Kunststoffteiges selbst dann noch, wenn die Umgebungstemperatur konstant gehalten wird (siehe auch Seite 9). Wird dadurch der Siedepunkt des Monomers bzw. des azeotropen Gemisches überschritten, entstehen Siedeblasen. Diese Blasenbildung wird noch durch die Volumenverminderung, die bei der Polymerisation auftritt, begünstigt. Dadurch wird der der Blasenbildung entgegenwirkende Expansionsdruck des Kunststoffteiges aufgehoben und Raum freigegeben, in den der Kunststoff sich ausbreiten kann. Die Verringerung des Massevolumens braucht also nicht als Abnahme der Ausmaße sichtbar zu werden, da einerseits die Porenbildung einen Teil der Schrumpfung kompensiert und andererseits bereits während der Polymerisation unter dem Wassereinfluß eine Quellung eintreten kann. Die Restschrumpfung von 1% bis 2% macht sich meist nicht als Spaltbildung zwischen Prothese und Einbettung bemerkbar, da sich außerdem die Gipsform unter der Erwärmung bleibend ausdehnt und es damit zu einer Verkleinerung des Innenraumes kam. Die Entstehung von Siede- und Verdampfungsblasen kann durch Siedepunktserhöhung infolge Druckerhöhung oder durch Polymerisation innerhalb von Temperaturbereichen, die unterhalb der normalen Siedetemperatur des Monomeren liegen, verhindert werden; zum Beispiel beim LTP-Verfahren nach Bauer (6). Obgleich dieses Verfahren eine 10- bis 12-stündige Behandlungszeit verlangt, setzt es sich wegen der verbesserten Gesamtqualität des Materials immer mehr durch.

Der im Kunststoff verbliebene Restmonomeranteil beträgt bei Wasser-Polymerisation etwa 1%. Er kann durch nachträgliche Wärmebehandlung, das sogenannte Tempern, beseitigt werden. Bei bereits fertigen oder getragenen Prothesen ist der Monomergehalt auch durch mehrstündiges Einlegen in eine Kaliumpermanganat-Lösung unschädlich zu machen. Es scheint also, daß der qualitativ bessere Kunststoff durch die Polymerisation in trockener Luft herzustellen ist.

Das Polymerisationsverfahren verlangt vorgetrocknete Gipsformen, das heißt, alles überschüssige Anrührwasser muß entfernt werden. Man erreicht dieses zufriedenstellend durch

Trocknen der Küvetten 3 Stunden lang bei 120°C. Nach dem Trocknen wird die handwarme Gipsform isoliert und anschließend der Kunststoffteig eingebracht. Die Polymerisation erfolgt 10 Stunden lang bei 80°C. Günstig ist es, nachts zu polymerisieren, weil dann genügend Zeit zum Abkühlen der Küvetten bleibt. Ein sehr wichtiger Grund, der den Praktiker von dieser Methode noch immer abhält, ist die ungleich umständlichere, zeitraubende Handhabung gegenüber dem Naßverfahren. Nicht allein die lange Polymerisationszeit, sondern auch die hierbei unumgängliche Trockenzeit der Gipsform von mindestens drei Stunden muß eingerechnet werden, will man die eben vorgetragenen Forderungen nach wasserfreier Behandlung korrekt einhalten.

Das folgende Kapitel erläutert die Vorbereitung der Küvetten, die Herstellung der Prüfkörper und ihre Bearbeitung.

5. Versuchsanordnung

Es wurden Polymerisationen verschiedener zahnärztlicher Kunststoffe im Wasserbad und im Trockenschrank durchgeführt. Beide Verfahren liefen in automatisch geregelten Geräten ab. Die Wasserbad-Polymerisation entspricht der Kulzer-Methode, während im Trockenschrank nach Janke polymerisiert wurde. Die Küvetten kühlten jeweils mindestens 8 Stunden lang ab. Die Kunststoffverarbeitung erfolgte in der von den Herstellerfirmen geforderten Art. Pulver und Flüssigkeiten wurden in den den Originalpackungen beigelegten Meßbechern abgemessen.

Die Vorbereitung der Küvetten: Es wurde ein Gipsgemisch von Weiß- und Hartgips zu gleichen Teilen verwendet. Statt der sonst üblichen Wachsmodelle wurden polierte Messingmodelle in den Gipsbrei eingebettet und nach Erhärtung der Form durch Schraubendruck wieder entfernt. Mit einer solchen Form lassen sich parallelwandige, stets gleiche Prüfkörper herstellen. Negativ und Gegenguß wurden im Trockenschrank drei Stunden lang bei 120°C getrocknet und dann handwarm mit Fenix-bestrichen. Es wurde jeweils zweimal gepreßt. Nach zwanzigminütigem

Stehen der Küvetten unter der Spindelpresse erfolgte die Polymerisation in den jeweiligen Medien. Die Bearbeitung der Prüfkörper nach der Polymerisation geschah auf Planscheiben mit Schmirgelpapier und anschließend auf einem Planfilz mit Schlämmkreide bis zur Hochglanzpolitur. Die Bearbeitung erfolgte unter Vermeidung von Wärmeentwicklung.

6. Festigkeitsprüfungen von Prothesenkunststoffen

Soll ein Kunststoff als Prothesenmaterial geeignet sein, so muß er eine große Zahl von bestimmten Eigenschaften aufweisen. Der endgültige Beweis ist erst seine klinische Bewährung, jedoch erfordert diese eine Beobachtungszeit von einigen Jahren. Aus mehreren Gründen ist es jedoch interessant und erforderlich, die einzelnen Eigenschaften in ihrer Abhängigkeit von den verschiedenen Verarbeitungsmethoden kennenzulernen oder auch möglichst frühzeitig einen Anhalt dafür zu gewinnen, ob ein Prothesenkunststoff die klinische Bewährung bestehen wird. Verständlicherweise will der Verarbeiter so viel wie möglich über das neue Material wissen, da besondere abweichende Eigenschaften zum Beispiel die Indikation erweitern oder einschränken können. Auf den Dental-Markt kommen aber nicht nur neue Fabrikate, sondern auch weiterentwickelte Kunststoffe, die zwar chemisch ähnlich oder sogar gleich aufgebaut sind, bei denen aber durch besondere Zusätze oder durch veränderte Pulverfeinheit die Verarbeitbarkeit verbessert wurde. Auch hier muß die Gewähr gegeben sein, daß mit der vorgenommenen Änderung der Zusammensetzung die sonstigen bekannten Eigenschaften des gehärteten Materials nicht, zumindest aber nicht negativ beeinflußt wurden.

Aus diesem Grunde ist es notwendig, die Werkstoff-Eigenschaften durch geeignete Versuchsanordnungen in meßbaren Werten zu bestimmen. Die wohl umfassendste Vorschrift für die Prüfung zahnärztlicher Prothesenkunststoffe stellt die Specification No. 12 der American Dental Association dar:

A.D.A.-Specification No.12 - auszugsweise nach Gins (18) - (2. Revision, gültig seit Juli 1953, überprüft 1955).

1. Bereich und Klassifikation

Diese Spezifikation bezieht sich auf dentale Kunststoffe, welche aus einer Komposition folgender Kunststofftypen bestehen:

a) Polyester der Acrylsäure
b) Polyester substituierter Acrylsäuren
c) Vinylester
d) Polystyrene oder
e) Kopolymerisate oder Mischungen aus irgendwelchen der vorgenannten Kunststoffe.

1.2. Prothesenbasismaterial, auf welches sich diese Spezifikation bezieht, soll folgenden Typen, Klassen und Farben entsprechen:

Typ I Heißpolymerisate
Klasse 1 Pulver und Flüssigkeit
Farbe A rosa - Farbe B klar

Klasse 2 Vorpolymerisierte Platten
Farbe A rosa - Farbe B klar.

Typ II Selbstpolymerisate (Autopolymerisate)
Klasse 1 Pulver und Flüssigkeit
Farbe A rosa - Farbe B klar.

2. Beziehbare Spezifikationen: keine

3. Anforderungen

3.1. Die Flüssigkeit soll wasserklar und frei von Ablagerungen und Bodensatz sein.

3.2. Das Pulver soll frei von Fremdkörpern wie Schmutz und Fusseln sein.

3.3.1. Der nicht polymerisierte Kunststoff(teig) ist, wenn er nach den Anweisungen des Herstellers angerührt wurde, stopfbar, wenn sich der Teig sauber von der Wand eines gläsernen Mixgefäßes ablösen läßt. Dieser Zustand soll in 2o Minuten oder weniger vom Beginn des Mischens an erreicht sein.

3.4. Polymerisierter Kunststoff

3.4.1. Wenn nach den Vorschriften des Herstellers gearbeitet wurde, soll der Kunststoff eine zufriedenstellende Basis ergeben.

3.4.1.1. Der Kunststoff soll eine glänzende Oberfläche haben, wenn er in einer mit Zinnfolie ausgekleideten Gipsform verarbeitet worden ist.

3.4.4. Eine Probeplatte, welche nach den Vorschriften von Punkt 4.3.5. gearbeitet worden ist, darf keine Blasen oder Hohlräume zeigen.

3.4.5. Die Gewichtszunahme eines Kunststoffes darf nicht mehr als o,7 mg pro cm^2 Oberfläche betragen, wenn der Kunststoff für 24 Stunden in Wasser von 37^oC eingelegt worden ist.

Nach dieser Spezifikation wird auf Antrag jeder Kunststoff geprüft. So geht in Amerika der Käufer kein Risiko ein. Bedauerlicherweise gibt es in Deutschland eine derartige Spezifikation nicht. Allerdings besagt die Spezifikation nur, daß bestimmte Mindestforderungen eingehalten werden, denn es besteht nicht die Absicht, eine Bewertung der verschiedenen Präparate untereinander durchzuführen. Eine Reihe von Prüfmethoden, die den Zahnarzt und den Zahntechniker durchaus interessieren, sind daher in dieser Prüfvorschrift nicht enthalten. Es sind das die

Biegefestigkeit
Schlagzähigkeit
Dauerbiegefestigkeit
Härteprüfung.

Die Festigkeitseigenschaften interessieren besonders darum, weil nachweislich der Reparaturanfall bei Kunststoffprothesen noch immer größer ist als früher bei Prothesen aus Kautschuk. Man muß hierbei hauptsächlich zwei Entstehungsursachen für das Zerbrechen bei Prothesen unterscheiden. Der Bruch erfolgt entweder im Munde des Patienten während der Funktion, oder außerhalb der Mundhöhle durch Fallenlassen der Prothese oder beim Putzen. Entsprechend diesen beiden Ursachen müssen auch die werkstoffkundlichen Prüfungen geartet sein. Im ersten Falle

ist die Beanspruchung des Kunststoffes entweder durch einfache, zu starke Biegungen, zum Beispiel beim Einsetzen einer Prothese, oder durch sich stetig wiederholende Biegungen, die schleißlich zum Bruch führen (Dauerbruch) gekennzeichnet. Im zweiten Falle gleicht der Vorgang einer Schlagbiegebeanspruchung (Gewaltbruch).

Entsprechende Prüfungen sind schon seit langem bekannt und bis auf die Dauerbiegeprüfung nach DIN-Vorschrift genormt.

7. Der Biegeversuch

Die DIN-Vorschrift für den Biegeversuch besagt:
DIN 53 452 (Auszug der wichtigsten Angaben) nach Rehberg (56)

1. Zweck und Anwendung des Versuches

Der Biegeversuch dinet zur Ermittlung von Festigkeits- und Formveränderungseigenschaften von bestimmten Preßstoff-Proben unter bestimmter Biegebeanspruchung. Die Werte, die beim Biegeversuch an gesondert aus Preßmassen hergestellten Proben ermittelt werden, können nicht ohne weiteres auf beliebige Preßteile übertragen werden, da die Werte von der Gestalt und den Preßbedingungen abhängig sind.

2. Begriffe

2.1. Biegefestigkeit

Die Biegefestigkeit ist der Quotient aus dem Biegemoment beim Bruch der Probe und deren Widerstandsmoment.

2.2. Grenzbiegespannung

Die Grenzbiegespannung ist der beim Biegeversuch nach dieser Norm ermittelte Quotient aus dem Biegemement bei der für die einzelnen Probeformen festgelegten größten Durchbiegung der Probe und deren Widerstandsmoment.

2.3. Durchbiegung beim Bruch

Die Durchbiegung beim Bruch ist die beim Bruch erzielte Durchbiegung der Probe.

3. Herstellung und Form der Proben

Die Proben sind nach DIN 53 451 herzustellen (Tabelle 1).

4. Anwendung der verschiedenen Probenformen

5. Anzahl der Proben

Die Anzahl der Proben ist zu vereinbaren. Liegen keine Vereinbarungen vor, so sind 5 Proben zu prüfen.

6. Vorbehandlung der Proben

Die Proben sind vor dem Versuch mindestens 16 Stunden, in Schiedsfällen bis zur Gewichtskonstanz, bei $20^{\circ}C \pm 2^{\circ}$ und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65% ± 5% zu lagern.

7. Versuchsanordnung

Es wurde an dem von Schob, Nitsche und Salewski in der Bundesanstalt für Materialprüfung in Berlin-Dahlem entwickelten Dynstat-Gerät gearbeitet. Die Abbildung 2 zeigt das Dynstat-Gerät für den Biegeversuch eingerichtet. Das Pendel wird gleichmäßig ansteigend belastet bis zum Bruch der Probe. Aus dem angezeigten Wert kann das Biegemoment in kgcm abgelesen werden.

8. Versuchsdurchführung

8.1. Vor dem Versuch sind die Querschnittsmaße der Proben in Probenmitte auf o,1 mm, bei Dynstat-Proben jedoch die Dicke auf o,o1 mm genau zu messen.

8.4. Die Probe ist durch gleichmäßige Steigerung der Belastung stoßfrei zu biegen. Dabei ist die Belastung und die Durchbiegung abzulesen.

8.6. Ist das arithmetische Mittel aller absolut errechneten Abweichungen der Einzelwerte vom Mittelwert größer als 5%, so sind zur sicheren Mittelwertserrechnung weitere fünf Proben zu prüfen.

9. Versuchsauswertung

Die Biegespannung (im Falle des Bruchs mit Biegefestigkeit bezeichnet) ist allgemein:

$b = \frac{M}{W}$ in kg/cm^2 M = Biegemoment in kg cm
W = Widerstandsmoment der Probe in cm

Probenform	Länge (L) in mm	Breite (B) in mm	Dicke (h) in mm
1. Normalstab	12o - 2	15 - o,5	1o - o,5
2. Normkleinstab	5o - 1	6 - o,2	5 - o,2
Dynstat-Probe	15 - 1	1o - o,5	1,3 bis 4,5

Tabelle 1 : Probenformen und ihre Abmessungen

Abb.2: Dynstat-Gerät nach Schob, Nitsche und Salewski für den Biegeversuch eingerichtet.

Die folgenden Tabellen 2 bis 4 enthalten Meß- und Prüfergebnisse der Biegefestigkeitsprüfung. Es sind von den einzelnen Materialien jeweils die Meßergebnisse von 12 Prüfungen angegeben. Die Spalte x^2 enthält die zur statistischen Auswertung notwendigen Quadrate der errechneten Biegefestigkeit. Die Tabelle 5 gibt eine Übersicht der Ergebnisse der statistischen Auswertung. Unter D sind Werte mit positivem oder negativem Vorzeichen aufgeführt. Hiermit soll, wie in der Statistik üblich, das zuerst oder das an zweiter Stelle aufgeführte Material einer Gegenüberstellung gekennzeichnet sein. Bei der Trockenpolymerisation heißt also: Paladon-Paladon "spezial": D3-144, daß der Biegefestigkeits-Mittelwert des Paladon um 144 unter dem des Paladon "spezial" liegt.

Biegefestigkeit

Paladon normal (Trockenverfahren)

Breite mm	Dicke mm	Widerstands-moment cm^3	Biege-moment kg cm	Biege-festigkeit kg/cm^2	x^2
1o,12	4,o8	o,o28	34,o	1214	1473796
1o,o4	4,o9	o,o28	36,5	13o4	17oo416
1o,o9	4,o9	o,o28	32,o	1143	13o6449
1o,o1	4,12	o,o28	36,o	1286	1653796
1o,o9	4,15	o,o29	38,o	131o	1716loo
1o,o9	4,15	o,o29	36,5	1259	1585o81
1o,o8	4,o9	o,o28	32,o	1143	13o4449
1o,o6	4,o7	o,o28	26,5	947	896o9
9,89	4,11	o,o28	31,o	11o7	1225449
1o,o6	4,1o	o,o28	34,o	1214	1473796
1o,o9	4,14	o,o29	34,o	1172	1373584
1o,oo	4,1o	o,o28	26,5	947	896o9
Paladon normal (Naßverfahren)					
1o,22	4,o5	o,o28	25,o	893	797449
1o,15	4,11	o,o29	27,o	931	866761
9,75	4,o9	o,o27	34,5	1278	1633284
9,94	4,o1	o,o27	3o,o	1111	1234321
1o,o8	4,o8	o,o28	33,o	1179	139oo41
1o,o1	4,o9	o,o28	31,5	1125	1265625
1o,o9	4,1o	o,o28	31,o	1177	1225449
1o,12	3,98	o,o27	32,o	1185	14o4226
1o,oo	3,98	o,o26	33,o	1269	161o361
1o,o9	4,o7	o,o28	33,o	1179	139oo41
9,92	4,1o	o,o28	34,o	1214	1473796
9,94	4,13	o,o28	32,o	1143	13o6449
Paladon "spezial" (Trockenverfahren)					
1o,o8	3,94	o,o26	25,5	981	962361
1o,18	3,96	o,o27	29,o	1o74	1153476
1o,16	3,91	o,o26	24,5	942	887364
1o,o2	4,o2	o,o27	27,5	1ooo	1oooooo
9,98	3,94	o,o26	27,o	1o39	1o79521
9,99	3,98	o,o26	24,o	923	851929
1o,25	4,o5	o,o28	29,o	1o36	1o71225
9,78	3,99	o,o26	3o,o	1154	1331716
1o,o9	3,9o	o,o26	27,o	1o39	1o79521
1o,o3	4,17	o,o29	23,o	11o3	1216o9
1o,o2	3,91	o,o26	24,o	923	851929
1o,o8	3,91	o,o26	29,o	1115	1243225

Tabelle 2: Meßwerte und Ergebnisse der Biegefestigkeits-prüfungen.

Biegefestigkeit

Paladon "spezial" (Naßverfahren)

Breite	Dicke	Widerstands-moment	Biege-moment	Biege-festigkeit	
mm	mm	cm^3	kg cm	kg/cm^2	x^2
10,24	4,08	0,028	34,0	1214	1473796
9,97	3,98	0,026	32,0	1231	1515361
9,94	4,07	0,027	33,5	1241	1540081
10,06	4,19	0,029	32,5	1121	1256641
10,04	4,09	0,028	31,0	1107	1225449
10,02	4,06	0,028	33,0	1179	1390041
10,15	4,05	0,028	31,5	1125	1265625
10,13	4,05	0,028	31,0	1107	1225449
9,95	4,09	0,028	32,0	1143	1306449
10,03	4,08	0,028	29,0	1036	1073296
10,03	3,91	0,026	30,0	1145	1331716
10,03	4,12	0,028	33,5	1196	1430416
Optodont (Trockenverfahren)					
9,82	4,06	0,027	25,0	926	857476
10,06	4,09	0,028	20,5	732	535824
10,14	4,12	0,029	27,0	931	866761
9,76	4,13	0,028	28,0	1000	1000000
10,04	4,19	0,029	27,5	948	898704
9,97	4,07	0,028	25,0	893	797449
9,99	4,12	0,028	25,0	893	797449
9,74	4,00	0,026	25,0	962	925444
10,00	4,14	0,029	25,0	962	743044
10,00	4,09	0,028	26,0	929	863041
9,89	4,20	0,029	26,5	914	835396
9,93	4,10	0,028	27,0	964	929296
Optodont (Naßverfahren)					
9,96	3,98	0,026	24,0	923	851929
10,12	3,94	0,026	25,0	962	925444
10,08	3,94	0,028	15,5	554	306916
10,05	4,05	0,027	26,0	963	972369
10,08	4,02	0,027	26,5	981	962361
10,10	4,02	0,027	26,0	963	927396
10,05	4,00	0,027	25,0	926	857476
10,05	4,03	0,027	26,0	963	927369
10,05	3,99	0,027	26,0	963	927369
10,06	4,03	0,027	27,0	1000	1000000
9,98	3,99	0,025	26,0	1040	1081600
10,12	3,90	0,026	21,5	827	683929

Tabelle 3: Meßwerte und Ergebnisse der Biegefestigkeits-prüfungen.

Biegefestigkeit

Stellon (Trockenverfahren)

Breite mm	Dicke mm	Widerstandsmoment cm^3	Biegemoment kg/cm	Biegefestigkeit kg/cm^2	x^2
9,27	4,04	0,026	28,0	1077	1159929
9,71	4,03	0,026	27,0	1038	1077444
9,81	3,96	0,026	29,0	1115	1243225
9,78	4,00	0,026	29,0	1115	1243225
9,74	4,00	0,026	27,0	1038	1077444
9,85	4,11	0,028	18,5	661	436921
9,67	4,08	0,027	31,0	1167	1361889
9,88	4,14	0,028	32,5	1161	1347921
9,83	4,01	0,026	31,0	1192	1420864
9,94	4,02	0,027	30,0	1111	1234321
9,94	4,06	0,027	33,0	1222	1493284
9,84	4,05	0,027	32,0	1185	1404225

Stellon (Naßverfahren)

9,66	4,27	0,029	29,0	1000	1000000
9,69	4,34	0,030	31,0	1033	1067089
9,69	4,12	0,027	31,0	1148	1317904
9,65	4,37	0,031	39,0	1258	1582564
9,85	4,20	0,029	28,0	966	933156
9,70	4,13	0,028	26,0	929	863041
9,67	4,24	0,029	34,0	1173	1375292
9,70	4,16	0,028	33,0	1179	1390041
9,51	4,21	0,028	30,0	1070	1149184
9,75	4,25	0,029	37,0	1276	1628176
9,62	4,34	0,030	33,0	1100	1210000
9,67	4,14	0,028	37,0	1322	1747684

Tabelle 4: Meßwerte und Ergebnisse der Biegefestigkeitsprüfungen.

Die Standardabweichung der Mittelwertsdifferenz (s_D) und die mittlere Abweichung (t) sind notwendige Werte zur Ermittlung von P, der Wahrscheinlichkeit der Abweichung. Die Tabelle 5 ist eine Übersicht für den Statistiker und zeigt in Spalte 4 unter P die Wahrscheinlichkeit, mit der die Abweichung nicht dem Zufall unterliegt. Alle rot unterstrichenen Werte sind signifikant. Das heißt, die Unterschiede der Mittelwerte eines Vergleiches haben sich als nicht zufällig erwiesen und sind somit als wahre Unterschiede anzusehen. Das Gebiet der Statistik wird in einem gesonderten Kapitel dieser Arbeit näher erläutert.

Biegefestigkeit

TROCKEN-
Verfahren

Verglichene Materialien	D	s_D	t	P
Paladon "spezial" - Paladon	-144	4o,4	3,5	o,ool< P< o,ol
Paladon - Stellon	81	54,4	1,48	o,1o < P <o,2o
Paladon - Optodont	258	39,1	6,5	o,ool > P
Paladon "spezial" - Stellon	-63	47,9	1,31	o,2o < P < o,3o
Paladon "spezial" - Optodont	114	29,4	3,8	o,ool > P
Stellon -	177	46,8	3,77	o,ool < P < o,ol

NASS-
Verfahren

Paladon "spezial" - Paladon	-2o	35,67	o,56	o,5o < P < o,6o
Paladon - Stellon	14	36,12	o,38	o,7o < P < o,8o
Paladon - Optodont	213	47,35	4,4o	o,ool > P
Paladon "spezial" - Stellon	34	4o,45	o,84	o,4o < P < o,5o
Paladon "spezial" Optodont	233	39,7o	5,8o	o,ool > P
Stellon - Optodont	199	51,o5	3,85	o,ool > P

NASS - TROCKEN-
Vergleich

Paladon "spezial"	128	97,1o	1,31	o,2o < P < o,3o
Paladon	-36	5o,42	o,71	o,4o < P < o,5o
Stellon	31	61,44	o,5o	o,6o < P < o,7o
Optodont	9	44,6o	o,11	P > o,9o

Tabelle 5: Übersicht der Ergebnisse der statistischen Auswertung.

7 a. Ergebnis der Biegefestigkeits-Prüfung

Für die Prüfungen der Biegefestigkeit läßt sich folgendes Ergebnis feststellen:

Ein signifikanter Unterschied zwischen trocken und naß polymerisiertem Material besteht nicht. Die aus der Tabelle 5 ablesbaren Signifikanzen beziehen sich auf den Vergleich der Materialien, die im gleichen Milieu polymerisiert wurden. Es wäre nicht sinnvoll, für die einzelnen Prüfmethoden nun eine Abstufung der Kunststoffqualitäten vorzunehmen. Dieser Vergleich kann erst im Zusammenhang mit den Ergebnissen aller anderen Prüfmethoden erfolgen.

8. Die Schlagzähigkeitsprüfung

1. Zweck und Anwendung des Versuches

Der Schlagzähigkeitsversuch dient der Ermittlung des Verhaltens von bestimmten Prüfkörpern bei bestimmter Schlagbiegebeanspruchung und zur Beurteilung der Sprödigkeit oder der Zähigkeit innerhalb der durch die Prüfung gezogenen Grenzen. Nach dieser Prüfvorschrift können die Schlagzähigkeit, die Kerbschlagzähigkeit und die relative Kerbschlagzähigkeit bestimmt werden. (Es wurde die Schlagzähigkeit bestimmt).

2. Begriffe

Schlagarbeit

2.1. Schlagarbeit ist die von dem gebrochenen Probekörper zum Bruch verbrauchte Arbeit.

2.2. Schlagzähigkeit ist der Quotient von Schlagarbeit durch den Probequerschnitt in kg cm/cm^2.

3. Herstellung und Form der Proben

Die Proben sind nach DIN 53 451 herzustellen (s.Tabelle 1).

5. Anzahl der Proben

Die Probenanzahl wurde auf jeweils 12 festgelegt.

6. Vorbehandlung der Proben

Die Vorbehandlung der Proben entsprach der unter "Biegeversuch" angeführten Methode.

7. Versuchsanordnung

Auch zur Ermittlung der Schlagzähigkeit wurde das Dynstat-Gerät der Bundesanstalt für Materialprüfung in Berlin-Dahlem verwendet (Abb. 2).

8. Versuchsdurchführung

Vor dem Versuch wurden die Querschnittsmaße mit der Mikrometerschraube auf o,ol mm genau gemessen.

9. Versuchsauswertung

Die Schlagzähigkeit (S) ist:

$$S = \frac{A}{B \cdot h} \qquad \frac{cm\ kg}{cm^2}$$

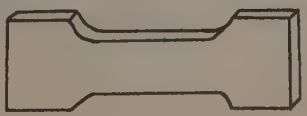
A = verbrauchte Arbeit in cm kg
B = Breite in cm
h = Höhe in cm

Die Werte für A, B und h wurden ermittelt und daraus die Schlagzähigkeit berechnet. Eine Zusammenstellung dieser Werte erfolgt auf den Tabellen 6 bis 8. Es wurde nach DIN-Vorschrift gearbeitet. Der statistische Vergleich in Tabelle 9 läßt bei der Gegenüberstellung des gleichen Materials bei trockener bzw. nasser Verarbeitung nur für Stellon und Paladon signifikante Unterschiede erkennen. Demnach hat Stellon bei nasser Verarbeitung seine besseren mechanischen Qualitäten, Paladon dagegen bei Verarbeitung im Trockenschrank.

9. Der Dauerbiege-Versuch

Für die Dauerbiegefestigkeit ist leider keine DIN-Vorschrift vorhanden. So findet man in der Literatur die unterschiedlichsten Methoden der Prüfung. Jeder Untersucher vertritt natürlich seine Prüfmethode als die den Anforderungen am meisten entsprechende.

In Berlin werden seit Jahren Untersuchungen mit dem von Amedick in der Bundesanstalt für Materialprüfung entwickelten - nicht genormten - Gerät geführt.
Versuchsanordnung:
Es wurden Prüfkörper folgender Form geprüft:



Schlagzähigkeit

Paladon (Trockenverfahren)

Breite mm	Dicke mm	Querschnit cm^2	verbrauchte Arbeit cm kg	Schlagzähigkeit cm kg/cm^2	x^2
10,10	4,08	0,412	5,70	13,83	191,27
9,93	4,08	0,405	5,45	13,45	180,90
10,06	4,10	0,412	5,50	13,35	178,22
10,06	4,04	0,406	5,20	12,81	164,09
10,06	4,12	0,414	6,00	14,49	209,96
10,07	4,16	0,419	5,10	12,17	148,11
9,99	4,13	0,412	4,90	11,89	141,37
10,10	4,09	0,413	6,25	15,13	228,92
9,96	4,00	0,404	5,70	14,11	199,09
10,05	3,96	0,398	5,05	12,69	161,04
9,83	4,10	0,403	5,40	13,40	179,56
10,24	4,12	0,421	5,50	13,06	170,56

Paladon (Naßverfahren)

9,97	4,16	0,414	5,50	13,28	176,36
10,10	4,04	0,408	5,50	13,48	181,71
10,12	4,04	0,409	4,40	10,76	115,78
10,10	4,07	0,411	4,80	11,68	136,42
10,00	4,00	0,400	3,75	9,38	87,98
10,02	4,03	0,404	4,00	9,90	98,01
10,06	4,10	0,412	5,25	12,74	162,31
10,14	4,03	0,409	5,80	14,18	201,07
9,95	3,90	0,388	4,05	10,44	108,99
10,09	4,08	0,412	5,30	12,86	165,38
10,09	4,15	0,419	5,60	13,36	178,49
10,08	4,01	0,404	4,80	11,88	141,13

Paladon "spezial" (Trockenverfahren)

9,86	4,06	0,400	5,90	14,75	217,56
9,77	4,13	0,412	6,05	14,69	215,80
9,84	4,04	0,398	3,90	9,80	96,04
9,97	4,14	0,413	5,70	13,80	190,44
10,11	4,04	0,409	5,20	12,71	161,54
9,83	4,10	0,403	6,35	15,76	248,37
9,88	4,19	0,414	5,05	12,20	148,84
9,80	4,08	0,400	4,55	11,37	129,28
9,92	4,04	0,401	6,55	16,33	266,67
9,80	4,07	0,399	6,15	15,41	237,47
9,97	4,09	0,408	5,60	13,73	188,51
9,78	4,21	0,412	5,15	12,50	156,25

Tabelle 6: Meßwerte und Ergebnisse der Schlagzähigkeitsprüfungen.

Schlagzähigkeit

Paladon "spezial" (Naßverfahren)

Breite mm	Dicke mm	Querschnitt cm^2	verbrauchte Arbeit cm kg	Schlagzähigkeit cm kg/cm^2	x^2
1o,oo	4,15	o,415	7,25	17,47	3o5,2o
1o,13	4,o9	o,414	6,5o	15,82	25o,27
1o,11	4,1o	o,414	5,5o	13,29	176,62
1o,13	4,o8	o,413	5,6o	13,56	183,87
1o,14	4,o1	o,4o7	6,7o	16,46	27o,93
1o,o5	4,o3	o,4o5	6,15	15,19	23o,74
1o,1o	4,13	o,417	4,6o	11,o3	121,66
1o,11	4,13	o,418	6,3o	15,o7	227,1o
1o,11	4,o6	o,41o	5,45	13,29	176,62
1o,o8	4,o3	o,4o6	5,3o	13,o5	17o,3o
9,99	4,o8	o,4o8	5,6o	11,27	127,o1
1o,o3	4,o9	o,41o	5,85	14,27	2o3,63
Optodont (Trockenverfahren)					
9,87	3,96	o,391	3,63	9,3o	86,49
1o,o4	4,o6	o,4o8	4,86	12,15	147,62
1o,oo	4,o4	o,4o4	3,92	9,8o	96,o4
9,97	4,o1	o,399	4,21	11,53	132,94
1o,o4	4,o1	o,4o2	2,35	5,84	34,1o
1o,o6	4,o6	o,4o8	4,72	11,57	133,86
1o,13	4,o6	o,411	3,o8	7,49	56,1o
9,93	3,99	o,396	3,99	1o,o7	1o1,4o
1o,o3	4,o8	o,4o9	4,67	11,42	13o,42
1o,oo	4,o2	o,4o2	4,12	1o,25	1o5,o6
1o,1o	4,1o	o,414	4,65	11,23	126,11
9,98	4,o3	o,4o2	3,55	8,83	77,97
Optodont (Naßverfahren)					
1o,oo	4,o8	o,4o8	4,oo	9,8o	96,o4
9,99	4,14	o,413	4,97	12,o3	144,72
1o,o8	4,o4	o,4o7	4,95	12,16	147,87
1o,16	4,1o	o,416	2,o7	4,97	24,7o
1o,o9	4,o5	o,4o9	2,2o	5,28	27,88
1o,o3	4,o5	o,4o6	6,2o	15,27	233,17
1o,25	4,15	o,425	5,oo	11,76	138,3o
1o,24	4,o9	o,419	5,1o	12,2o	148,84
1o,19	4,o3	o,41o	4,6o	11,22	125,89
1o,32	4,o4	o,417	4,5o	1o,82	117,o7
1o,15	4,o6	o,412	4,3o	1o,44	1o8,99
1o,o7	4,o7	o,4o9	4,3o	1o,51	11o,46

Tabelle 7: Meßwerte und Ergebnisse der Schlagzähigkeitprüfungen.

Schlagzähigkeit

Stellon (Trockenverfahren)

Breite mm	Dicke mm	Querschnitt cm^2	verbrauchte Arbeit cm kg	Schlagzähigkeit cm kg/cm^2	x^2
10,08	3,85	0,388	4,30	11,08	122,77
10,03	3,84	0,385	4,85	11,60	134,56
9,71	3,85	0,374	2,30	6,14	37,70
10,01	3,84	0,384	4,95	12,89	166,15
9,89	3,90	0,386	5,00	12,95	167,70
10,07	3,83	0,386	4,65	12,05	145,20
9,92	3,88	0,385	4,60	11,95	142,80
9,79	3,88	0,380	5,45	14,34	205,64
10,00	3,88	0,388	4,95	12,76	162,82
9,94	3,86	0,384	5,40	14,22	202,21
10,01	3,88	0,388	4,75	12,24	149,82
10,02	3,82	0,383	4,10	10,70	114,50

Stellon (Naßverfahren)

10,07	4,07	0,410	5,45	13,29	176,62
9,86	4,13	0,407	5,20	12,78	163,33
9,65	4,08	0,394	6,45	16,37	267,98
10,09	4,10	0,314	5,50	17,52	306,95
9,95	4,06	0,404	5,85	14,48	209,67
9,70	4,20	0,407	5,80	14,25	203,06
9,71	4,10	0,398	5,45	13,69	187,42
9,86	4,08	0,402	5,80	14,42	207,94
9,89	4,00	0,396	5,60	14,14	199,94
10,01	4,03	0,403	5,00	12,41	154,01
9,63	4,08	0,393	5,50	14,00	196,00
9,91	4,04	0,400	4,85	12,13	147,14

Tabelle 8: Meßwerte und Ergebnisse der Schlagzähigkeitsprüfungen.

Die Größenkonstanz war dadurch gewährleistet, daß Messingschablonen statt der sonst üblichen Wachsmodelle in den Gips eingebettet wurden und so nach dem Ausbetten eine stets gleiche Kunststofform entstanden war.

Die Bearbeitung erfolgte, wie oben bereits geschildert, auf Planscheiben mit Schmirgelleinen und Schlämmkreide bis zur abschließenden Hochglanzpolitur.

Die Prüfkörper wurden in Wasser bei 20°C Raumtemperatur gelagert. Der einzelne Prüfkörper wurde an beiden Längsenden fest eingespannt und dann der Dauerbiegebelastung von 200 Schüben pro Minute ausgesetzt. Die hierbei gefundenen Werte lassen nur einen Vergleich der alle nach dem gleichen Verfahren hergestellten Proben zu; das heißt, aus der Belastungsfähigkeit des einzelnen Körpers bis zum Bruch kann auf die mechanischen

Schlagzähigkeit

TROCKEN-
Verfahren

Verglichene Materialien	D	s_D	t	P
Paladon "spezial" - Paladon	0,220	0,622	0,35	0,70 < P < 0,80
Paladon - Stellon	1,460	0,671	2,18	0,02 < P < 0,05
Paladon - Optodont	3,428	0,604	5,66	0,001 > P
Paladon "spezial" Stellon	1,680	0,831	2,02	0,02 < P < 0,05
Paladon "spezial" - Optodont	3,640	0,778	4,60	0,001 > P
Stellon - Optodont	1,960	0,817	2,39	0,02 < P < 0,05

NASS-
Verfahren

Paladon "spezial" - Paladon	2,160	0,725	2,90	0,001 < P < 0,01
Paladon - Stellon	-2,130	0,636	3,30	0,001 < P < 0,01
Paladon - Optodont	1,450	0,948	1,529	0,10 < P < 0,20
Paladon "spezial" - Stellon	0,030	0,718	0,041	0,90 < P
Paladon "spezial" Optodont	3,610	1,005	3,50	0,001 < P < 0,01
Stellon - Optodont	3,580	0,943	3,60	0,001 < P < 0,01

NASS - TROCKEN -
Vergleich

Paladon "spezial"	0,560	0,871	0,64	0,50 < P < 0,60
Stellon	2,210	0,830	2,60	0,01 < P < 0,02
Paladon	-1,380	0,581	2,30	0,02 < P < 0,05
Optodont	0,590	1,090	0,54	0,50 < P < 0,60

Tabelle 8: Übersicht der Ergebnisse der statistischen Auswertung

Qualitäten des in unterschiedlichem Milieu hergestellten Kunststoffes geschlossen werden. Es wurden jeweils 1o Proben geprüft.

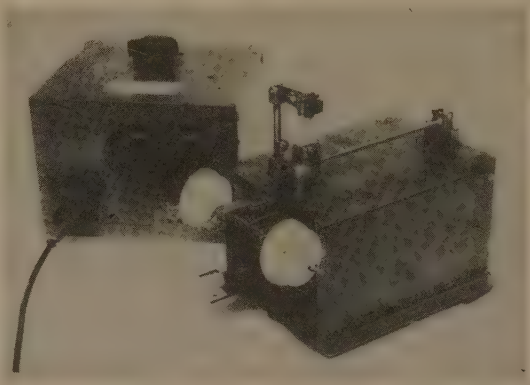


Abb. 3: Das - nicht genormte - Gerät nach Amedick. Der Regelwiderstand auf der linken Seite des Bildes gestattet die beliebige Einstellung der Zahl der Biegungen pro Minute.

In der folgenden Abbildung ist das Dauerbiegegerät in Funktion zu erkennen. Der Prüfstab wird über die ganze Länge gebogen. Die Einstellung erfolgte nach einem Vorversuch von Mühlberg (49) so, daß pro Minute 2oo Schübe erfolgen.

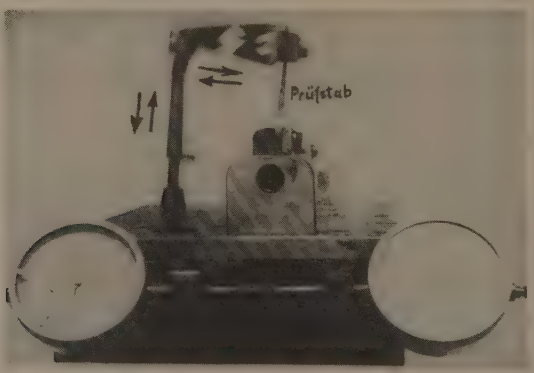


Abb. 4

Ergebnisse der Dauerbiegeprüfung:

Umfangreiche Messungen, wie sie bei den beiden zuerst beschriebenen Prüfmethoden notwendig waren, entfielen bei diesem Versuch. So läßt sich nur die Anzahl der Biegungen bis zum Bruch des Prüfkörpers als Maß für die Elastizität des Kunststoffes verwenden. Die Wechselbiegungen bis zum Bruch der

Dauerbiegebelastung

Paladon (trocken)

Wechselbiegungen x	x^2
4,1761	17,47
4,1847	17,47
4,3351	18,84
4,3393	18,84
4,4954	2o,16
4,4965	2o,16
4,5623	2o,79
4,5944	21,o7
4,6149	21,25
4,7367	22,47

Paladon (nass)

4,34o4	18,84
4,4333	19,62
4,4422	19,71
4,4472	19,8o
4,5495	2o,7o
4,6o32	21,16
4,6689	21,81
4,7228	22,28
4,8887	23,91
4,2362	17,98

Paladon "spezial" (trocken)

4,o972	16,81
4,1458	17,22
4,2198	17,81
4,2266	17,89
4,3o27	18,49
4,33o4	18,75
4,316o	18,66
4,4472	19,8o
4,4771	2o,o7
4,2o41	17,64

Paladon "spezial" (nass)

4,2122	17,72
4,2562	18,15
4,2747	18,23
4,34o8	18,85
4,3494	18,92
4,3747	19,1o
4,414o	19,45
4,5188	2o,43
4,549o	2o,7o
4,6182	21,34

Tabelle 1o: Meßwerte und Ergebnisse der Dauerbiegeprüfung.

Dauerbiegebelastung

Stellon (trocken)

Wechselbiegungen x	x^2
3,2196	1o,37
5,o899	25,91
5,3183	28,3o
5,1573	26,63
5,3988	29,o5
5,4557	29,81
6,oooo	36,oo
6,oooo	36,oo
6,oooo	36,oo
6,oooo	36,oo

Stellon (nass)

4,7689	21,9o
4,7487	22,56
4,9152	24,21
4,9747	24,7o
5,2711	27,77
5,3397	28,52
5,56o3	3o,91
6,oooo	36,oo
6,oooo	36,oo
6,oooo	36,oo

Optodont (trocken)

3,7o93	13,76
3,9o69	15,29
4,3952	19,36
4,4814	2o,16
4,758o	22,66
4,8222	23,23
4,84o5	23,43
4,8737	23,72
4,9196	24,21
4,9353	24,4o

Optodont (nass)

4,3316	18,75
4,58o8	2o,98
4,8277	23,33
4,1914	24,11
5,o2o3	25,3o
5,2321	27,35
5,3524	28,62
5,47o9	29,92
5,4847	3o,o3
5,746o	33,o6

Tabelle 11: Meßwerte und Ergebnisse der Dauerbiegeprüfung.

Dauerbiegebelastung

TROCKEN-
Verfahren

Verglichene Materialien	D	s_D	t	P
Paladon "Spezial" - Paladon	-o,157	o,312	o,5o3	o,6o < P<o,7o
Paladon - Stellon	-o,91o	o,271	3,35o	o,oo1< P< o,o1
Paladon - Optodont	-o,111	o,156	o,71o	o,4o < P<o,5o
Paladon "spezial" - Stellon	-1,o67	o,4o7	2,62o	o,o1 < P<o,o2
Paladon "spezial" Optodont	-o,267	o,341	o,78o	o,4o < P<o,5o
Stellon - Optodont	o,799	o,3o3	2,6oo	o,o1 < P<o,o2

NASS -
Verfahren

Paladon "spezial" - Paladon	-o,142	o,o63	2,2oo	o,o2 < P<o,o5
Paladon - Stellon	-o,812	o,187	4,3oo	o,oo1>P
Paladon - Optodont	-o,564	o,o79	7,1oo	o,oo1>P
Paladon "spezial" - Stellon	-o,955	o,179	5,3oo	o,oo1>P
Paladon "spezial" - Optodont	-o,7o7	o,o63	11,2oo	o,oo1>P
Stellon - Optodont	o,248	o,184	1,3oo	o,1o < P<o,2o

NASS - TROCKEN -
Vergleich

Paladon "spezial"	o,o94	o,3o8	o,3o5	o,7o < P<o,8o
Paladon	o,o8o	o,o79	1,o1o	o,3o < P<o,4o
Stellon	-o,o18	o,32o	o,o5o	P>o,9o
Optodont	o,533	o,156	3,4oo	o,oo1<P< o,o1

Tabelle 12: Übersicht der Ergebnisse der statistischen Auswertung.

Probe schwankten zwischen etwa 3ooo und looooo. Um eine Konzentration der Einzelwerte innerhalb einer rechnrisch faßbaren Grenze zu erreichen, wurden die Logarithmen der Einzelbiegungen (als x bezeichnet) und deren Quadrate (x^2) zur Auswertung der Ergebnisse ermittelt.

Die statistische Rechnung läßt nur für Optodont signifikante Unterschiede zwischen beiden Verarbeitungsmethoden erkennen. Optodont hat optimale mechanische Qualitäten bei der Polymerisation im Wasserbad.

lo. Die Härteprüfung.

Unter der Härte eines Körpers wird der Widerstand verstanden, den dieser Stoff dem Eindringen eines anderen, härteren Körpers entgegensetzt.

Die Prüfung der Härte von Kunststoffen erfolgt ähnlich der Härteprüfung an Metallen nach Brinell. Während dort jedoch nur die bleibende Formveränderung gemessen wird, erfaßt die Bestimmung bei Kunststoffen die Eindrucktiefe unter Last. Dabei wird nach der Methode von Smith und Sandland (Vickers) gearbeitet. Das System ist folgendes: eine quadratische Pyramide mit einem Flächenwinkel von 136° und einem Kantenwinkel von 148° wird unter jeweils gleichen Belastungen auf die betreffenden Kunststoffproben aufgedrückt. Die Eindringtiefe wird in beliebigen Zeitabständen (in den hier beschriebenen Versuchen nach lo, 3o und 9o Sekunden) an einer Skala in mm abgelesen. Die Werte werden nach der Formel

$$H_V = 0{,}038 \frac{P}{h^2} \text{ kg/mm}^2$$

errechnet. P ist die Belastung, die auf der Pyramide ruht. Sie betrug in diesen Versuchen 5o kg. Der Wert für h wird direkt an einer Meßuhr abgelesen; sie bezeichnet die Eindringtiefe in mm.

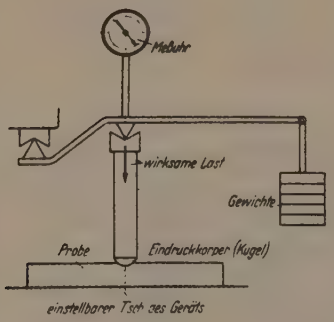
Die Prüfkörper dürfen das Maß von 1,5 mm^2 Querschnitt und eine Stärke von 3,5 mm nicht unterschreiten, da sonst Ungenauigkeiten infolge der stärkeren Fließbereitschaft des

Kunststoffes auftreten; auch sollen die Körper parallelwandig sein. Die Abbildung 5 zeigt das Schema eines Härteprüfgerätes.

lo a. Ergebnisse der Härteprüfung

In den Tabellen 13 bis 15 sind die Ergebnisse der Prüfungen eingetragen. Es wurde nach DIN-Vorschrift gearbeitet. Die Meßergebnisse nach lo, 3o und 9o Sekunden, sowie die dazu gehörenden Werte (nach der Formel für die Berechnung der Vickers-Härte entstanden) sind aufgeführt und ebenfalls die unter $\bar{x}$ angegebenen mittleren Werte der V-Härten. Unter der Rubrik x^2 erscheinen die Quadrate der $\bar{x}$ - Werte. In Tabelle 16 läßt sich eine Signifikanz der Unterschiede der Mittelwerte für Paladon und Opdodont im Naß-Trocken-Vergleich erkennen. Beide Kunststoffe haben ihre besseren Qualitäten nach nasser Verarbeitung.

Abb. 5: Schema eines Härteprüfgerätes.



Vickers-Härte

Paladon "spezial"(trocken)

1o s	V.-Härte	3o s	V.-Härte	9o s	V.-Härte	$\bar{x}$	x^2
28	24,23o	3o,5	2o,43o	31	19,791	21,484	461,562256
29	22,619	3o	21,111	31,5	19,191	2o,973	439,866729
29,5	22,o93	31,5	19,191	32	18,627	19,97o	398,8oo9oo
29	22,619	31	19,791	32	18,627	2o,345	413,919o25
29	22,619	31	19,791	31,5	19,191	2o,557	422,59o249
29	22,619	31	19,791	31,5	19,191	2o,557	422,59o249
29	22,619	31	19,791	31,5	19,191	2o,557	422,59o249
29	22,619	31	19,791	31,5	19,191	2o,557	422,59o249
3o	21,111	32	18,627	32,5	18,o95	19,277	371,6o2729
29	22,619	31	19,791	31,5	19,191	2o,557	422,59o249
29,5	22,o93	31,5	19,191	32	18,627	19,97o	398,8oo9oo
29	22,619	31	19,791	31,5	19,191	2o,557	422,59o249

Paladon "spezial" (nass)

28,5	23,495	3o,5	2o,43o	31	19,791	21,226	45o,543o76
29	22,619	31,5	19,191	32	18,627	2o,145	4o5,821o25
29,5	22,o93	31,5	19,191	32	18,627	19,97o	398,8oo9oo
29	22,619	31,5	19,191	32	18,627	2o,145	4o5,851o25
29,5	22,o93	31,5	19,191	32	18,627	19,97o	398,8oo9oo
29	22,619	31	19,791	31,5	19,191	2o,557	422,59o249
3o	21,111	32	18,627	32,5	18,o95	19,277	371,6o2729
29,5	22,o93	31,5	19,191	32	18,627	19,97o	398,8oo9oo
29,5	22,o93	31,5	19,191	32	18,627	19,97o	398,8oo9oo
3o	21,111	32	18,627	32,5	18,o95	19,277	371,6o2729
29,5	22,o93	31,5	19,191	32,5	18,o95	19,793	391,762849
29,5	22,o93	31,5	19,191	32	18,627	19,97o	398,8oo9oo

Paladon "trocken"

29	22,619	31,5	19,191	32	18,627	2o,169	4o6,788561
29,5	22,o93	31,5	19,191	32	18,627	19,97o	398,8oo9oo
29	22,619	31	19,791	31,5	19,191	2o,557	422,59o249
29,5	22,o93	31,5	19,191	32	18,627	19,97o	398,8oo9oo
29,5	22,o93	31	19,791	32	18,627	2o,17o	4o6,828ooo
29	22,619	31,5	19,191	32	18,627	2o,169	4o6,788561
29,5	22,o93	31,5	19,191	32	18,627	19,97o	398,8oo9oo
29	22,619	31,5	19,191	32	18,627	2o,169	4o6,788561
29,5	22,o93	31,5	19,191	32	18,627	19,97o	398,8oo9oo
29	22,619	31,5	19,191	32	18,627	2o,169	4o6,788561
29,5	22,o93	31,5	19,191	32	18,627	19,97o	398,8oo9oo
29,5	22,o93	31,5	19,191	32	18,627	2o,619	4o6,788ol

Tabelle 13: Meßwerte und Ergebnisse der Härteprüfung.

Vickers-Härte

Paladon (nass)

1o s	V.-Härte	3o s	V.-Härte	9o s	V.-Härte	$\bar{x}$	x^2
29	22,619	31	19,791	31	19,791	2o,757	43o,853o49
28	24,23o	3o	21,111	31	19,791	21,71o	471,324ioo
28,5	23,459	3o,5	2o,43o	31	19,791	21,226	45o,543o76
29	22,619	31	19,791	31,5	19,191	2o,533	421,6o4o89
29	22,619	31	19,791	31,5	19,191	2o,533	421,6o4o89
29	22,619	31	19,791	31	19,791	2o,757	43o,853o49
29	22,619	31	19,791	31,5	19,191	2o,533	421,6o4o89
29	22,619	31	19,791	31,5	19,191	2o,533	421,6o4o89
29	22,619	31	19,791	31,5	19,191	2o,533	421,6o4o89
29,5	22,o93	31	19,791	31,5	19,191	2o,358	414,448164
29	22,619	31	19,791	31,5	19,191	2o,533	421,6o4o89
29	22,619	31	19,791	31,5	19,191	2o,533	421,6o4o89

Optodont (trocken)

32	18,627	34,5	15,966	35	15,573	16,722	279,625284
31	19,791	33,5	16,875	34	16,517	17,727	314,246529
31,5	19,191	33,5	16,875	34	16,517	17,527	3o7,195729
32,5	18,o95	35	15,573	35,5	15,o79	16,249	264,o3ooo1
31	19,791	33	17,592	33,5	16,875	18,o86	327,1o3396
31,5	19,191	34	16,517	34,5	15,966	17,224	296,666176
31	19,791	33,5	16,875	34	16,517	17,727	314,246529
31,5	19,191	34	16,517	34,5	15,966	17,224	296,666176
31,5	19,191	34	16,517	34,5	15,966	17,224	296,666176
32,5	18,o95	35	15,573	35,5	15,966	16,544	273,7o3936
31,5	19,191	34	16,517	34,5	15,o79	17,226	296,735o76
31,5	19,191	33,5	16,875	34	16,517	17,527	3o7,195729

Optodont (nass)

3o,5	2o,43o	32,5	18,o95	33	17,592	18,7o5	349,877o25
31	19,791	33	17,592	33	17,592	18,325	335,8o5625
31	19,791	33	17,592	33,5	16,875	18,o86	327,1o3396
3o,5	2o,43o	32,5	18,o95	33	17,592	18,7o5	349,877o25
3o,5	2o,43o	32,5	18,o95	33	17,592	18,7o5	349,877o25
3o,5	2o,43o	32,5	18,o95	33	17,592	18,7o5	349,877o25
3o,5	2o,43o	32,5	18,o95	33	17,592	18,7o5	349,877o25
3o	21,111	32,5	18,o95	33	17,592	18,932	358,42o624
3o,5	2o,43o	32,5	18,o95	33	17,592	18,7o5	349,877o25
3o,5	2o,43o	32,5	18,o95	33	17,592	18,7o5	349,877o25
3o	21,111	32,5	18,o95	33	17,592	18,932	358,42o624
3o	21,111	32	18,627	33,5	16,875	18,871	356,114641

Tabelle 14: Meßwerte und Ergebnisse der Härteprüfung.

Vickers-Härte

Stellon (trocken)

1o s	V.-Härte	3o s	V,-Härte	9o s	V.-Härte	$\bar{x}$	x^2
29	22,619	31	19,791	32	18,627	2o,346	413,959716
29	22,619	31	19,791	32	18,627	2o,346	413,959716
3o	21,111	32	18,627	33	17,592	19,11o	365,192loo
27	26,25o	29	21,111	29,5	22,o93	23,151	535,9688o1
3o	21,111	32	18,627	32,5	18,o95	19,277	371,6o2729
3o	21,111	32	18,627	32,5	18,o95	19,277	371,6o2729
29	22,619	31	19,791	31,5	19,191	2o,533	421,6o4o89
28	24,23o	3o	21,111	3o,5	2o,43o	21,923	48o,761929
3o	21,111	32	18,627	32,5	18,o95	19,277	371,6o2729
29	22,619	31	19,791	31,5	19,191	2o,557	422,59o249
28	24,23o	3o	21,111	3o,5	2o,43o	21,923	48o,617929
3o	21,111	32,5	18,o95	33	17,592	18,932	358,42o624

Stellon (nass)

28,5	23,459	3o,5	2o,43o	31	19,791	21,226	45o,543o76
29	22,691	31	19,791	31,5	19,191	2o,557	422,59o249
29,5	22,o93	31	19,791	31,5	19,191	2o,358	414,448164
29	22,691	31	19,791	31,5	19,191	2o,557	422,59o249
29	22,691	31	19,791	31,5	19,191	2o,557	422,59o249
29	22,691	31	19,791	31,5	19,191	2o,557	422,59o249
29	22,691	31	19,791	31,5	19,191	2o,557	422,59o249
29,5	22,o93	31,5	19,191	32	18,627	19,97o	398,8oo9oo
29	22,691	31	19,791	31,5	19,191	2o,557	422,59o249
29	22,691	31	19,791	31,5	19,191	2o,557	422,59o249
29,5	22,o93	31,5	19,191	32	18,627	29,97o	398,8oo9oo
29	22,691	31	19,791	31,5	19,191	2o,557	422,59o249

Tabelle 15: Meßwerte und Ergebnisse der Härteprüfung.

Härte

TROCKEN

Verglichene Materialien	D	s_D	t	P
Paladon "spezial" - Paladon	0,328	0,1805	1,800	0,05 < P < 0,10
Paladon - Stellon	-0,270	0,3940	0,660	0,50 < P < 0,60
Paladon - Optodont	2,903	0,1660	17,4	0,001 > P
Paladon "spezial" - Stellon	0,058	0,4320	0,134	0,80 < P < 0,90
Paladon "spezial" - Optodont	3,195	0,2270	14,7	0,001 > P
Stellon - Optodont	3,137	0,4170	7,5	0,001 > P

NASS

Paladon "spezial" - Paladon	-0,689	0,178	3,8	0,001 > P
Paladon - Stellon	0,213	0,144	1,47	0,20 < P < 0,30
Paladon - Optodont	2,038	0,125	16,4	0,001 > P
Paladon "spezial" - Stellon	-0,476	0,168	2,83	0,001 < P < 0,01
Paladon "spezial" - Optodont	1,348	0,149	9,3	0,001 > P
Stellon - Optodont	1,825	0,109	16,7	0,001 > P

NASS - TROCKEN

Paladon "spezial".	-0,424	0,241	1,75	0,05 < P < 0,10
Paladon	0,593	0,138	4,20	0,001 > P
Stellon	0,110	0,437	0,25	0,70 < P < 0,80
Optodont	1,422	0,182	7,8	0,001 > P

Tabelle 16: Übersicht der Ergebnisse der statistischen Auswertung.

11. Erläuterungen zur statistischen Rechnung

Nach Beendigung der Versuche stellte sich heraus, daß eine Auswertung der Ergebnisse nicht durch einen einfachen Vergleich der errechneten Mittelwerte aller Serienergebnisse zu erreichen war. Es erschien notwendig, den Weg der statistischen Auswertung einzuschlagen.

Zur Erläuterung sei aus "Statistik und Medizin" (Geigy) folgendes angeführt:

"Statistik als angewandte Wahrscheinlichkeitsrechnung ist überall dort erforderlich, wo Resultate von Handlungsabläufen zu beurteilen sind, welche zwar gewissen Grundgesetzen gehorchen, daneben aber noch durch unbekannte Faktoren, durch den "Zufall", modifiziert werden. In den empirischen Wissenschaften, den exakten wie den biologischen, dürfte dies überall zutreffen, im weiteren Sinne auch bei den abstrakten Wissenschaften.

Das Mißtrauen, das der Statistik von medizinischer Seite oft entgegengebracht wird, gründet sich einerseits auf den bekannten Satz "mit Statistik läßt sich alles beweisen" und andererseits auf den Umstand, daß die Mathematik bei dem eher intuitiv handelnden Arzt nicht besonders beliebt ist. Sicherlich zu Unrecht, ist doch die Statistik einer der lebendigsten Zweige der Mathematik und in ihren Grundzügen zur Orientierung und Selbstkontrolle leicht erlernbar. In diesem Zusammenhang sei nur daran erinnert, daß jede Diagnose das Resultat einer bewußt oder unbewußt durchgeführten Wahrscheinlichkeitsrechnung ist.

Das diskreditierende Schlagwort der alles beweisenden Statistik ist eine Folge ihrer falschen Anwendung sowie fehlerhafter oder zu weit gehender Interpretation. Statistik ist eine Methode wie jede andere wissenschaftliche Methode. Als solche besitzt sie eo ipso keine Beweiskraft. Andererseits ist sie die einzige Methode, welche die Beurteilung zufallbedingter Größen nach soliden, reproduzierbaren, auf logisch-mathematischen Überlegungen beruhenden Regeln erlaubt. Weit eher gilt deshalb der zitierte Satz im umgekehrten Sinne,

indem ohne statistische Kenntnisse projektierte und verwertete Untersuchungen keine Beweiskraft besitzen. Man vergegenwärtige sich, wie das menschliche Urteil stark von unbewußten Wünschen und von der selbst beim ärgsten Pessimisten tief verankerten Tendenz beeinflußt wird, die eigenen Chancen höher einzuschätzen. Selbst der Vorsichtige kann durch diese psychologischen Vektoren fehlgeleitet werden, wenn er sich nicht durch geeignete Selbstkontrolle davor schützt.

Die Fundamentalidee der Statistik beruht auf dem Begriff einer unendlich großen Serie von Messungen. Da jede Messung durch unkontrollierbare zufällige Faktoren beeinflußt wird, differieren die Werte einer Meßserie untereinander um kleinere oder größere Beträge entsprechend dem kleineren oder größeren Einfluß der zufälligen Faktoren. Bestimmt man aus den Einzelmessungen den Mittelwert, so zeigt sich, daß sie sich mehr oder weniger eng um diesen Mittelwert scharen, sich verteilen. Die Verteilung ist symmetrisch, weil die zufallsbedingten Faktoren sich in negativer und positiver Hinsicht die Waage halten. Je größer die Anzahl der Messungen, umso mehr wird der Mittelwert der "wahren" Größe des gemessenen Gegenstandes nahekommen, aber nur bei einer unendlichen Anzahl wird er mit ihr übereinstimmen.

Praktisch ist die Forderung einer unendlichen Meßreihe natürlich nie zu erfüllen, man muß sich mit einer beschränkten Anzahl von Messungen oder Untersuchungen, Stichproben oder Probekollektiv genannt, begnügen. Der Untersucher wird deshalb vor allem danach fragen, was die Stichprobe über die Grundgesamtheit auszusagen hat, d.h. inwiefern sie die Grundgesamtheit repräsentiert. Er muß Stichprobe und Grundgesamtheit miteinander vergleichen. Auf diesem Vergleich basiert im Prinzip die gesamte Statistik und unterscheidet sich darin von der "reinen" Wahrscheinlichkeitsrechnung, die sich nur mit den Grundgesamtheiten bzw. mit deren Verteilung befaßt."

Das sich in dieser Arbeit stellende statistische Problem besteht im Vergleich zweier bzw. mehrerer Untersuchungsserien, wobei nach einem eindeutigen Unterschied gesucht wird - nach dem Unterschied der mechanischen Werte der Kunststoffe bei

nasser bzw. trockener Polymerisation. Es wird nach der Signifikanz von Unterschieden gesucht. Die Fragestellung ist, wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß eine beobachtete Differenz (z.B. zweier Mittelwerte) nur dem Zufall zuzuschreiben ist? In anderen Worten: daß die Differenz nicht durch zufällige Abweichungen von einer gemeinsamen Grundwahrscheinlichkeit besteht, sodaß die wahre Differenz null wäre (Nullhypothese). Ist die Wahrscheinlichkeit sehr klein, so ist der Nich-Zufall der unter der Null-Hypothese stehenden Untersuchungsserie bewiesen. Nach witverbreitetem Übereinkommen werden Wahrscheinlichkeiten von 5% und 1% als Grenzwahrscheinlichkeiten für Signifikanz verwendet(nach Geigy).

Die statistische Auswertung kann nie mehr aussagen, als in den Untersuchungsresultaten an Informationen schon enthalten ist. Andererseits kann sie in dem oft unübersichtlichen Zahlenmaterial Zusammenhänge oder Gesetzmäßigkeiten entdecken, die dem Untersucher verborgen geblieben wären. Es handelt sich dabei zunächst um mathematische Fakten, die gewisse, ihnen zugrunde liegenden Ursachen nahelegen oder vermuten lassen. Die Ursachen selber können statistisch nie bewiesen werden.

Durchführung der Auswertung

Es werden jeweils zwei sogenannte Kollektive einander gegenübergestellt. Die zur Verwendung gelangenden Parameter (Maßzahlen) sind:

$\bar{x}$ = Arithmetischer Mittelwert

s = Standardabweichung (mittlere quadratische Abweichung)

s^2 = Streuung (mittlere quadratische Streuung).

Der Mittelwert $\bar{x}$ einer Stichprobe mit den Einzelwerten x_1; x_2; x_3... ist definiert als der Quotient aus der Summe aller Einzelwerte, dividiert durch deren Gesamtzahl N:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum(x)$$

Die Streuung s^2 einer Stichprobe ist definiert als der Quotient aus der Summe aller ins Quadrat erhobenen Abweichungen der

Einzelwerte vom Mittelwert, dividiert durch die um 1 verminderte Gesamtzahl N der Einzelwerte.

Die Standardabweichung s ist die Quadratwurzel der Streuung s^2.

$$s^2 = \frac{1}{N-1} \sum (x-\bar{x})^2$$

Diese Formel ist die für den geübten Rechner einfachere Form. In dieser Arbeit wurde nach der Formel:

$$s^2 = \frac{1}{N-1} \left(\sum(x^2) - \frac{[\sum(x)]^2}{N} \right)$$

gerechnet.

Der Mittelwert ist ein punktförmiges Abstraktum, das für sich allein nur wenig aussagen kann. Bei biologischen Kollektiven, und zu denen mußten die eigentlich technischen Kollektive dieser Untersuchungen gerechnet werden, denen natürlicherweise eine Streuung zukommt, sagt ein mittlerer, den größten Teil aller normalen Variationen umfassender "Normal"-Bereich mehr aus. Das Maß für die Normalbegrenzung ist die Standardabweichung (s). Der Mittelwert stellt deshalb nur in Verbindung mit der Standardabweichung ein brauchbares statistisches Maß dar.

Die Abgrenzung dieser Normalbereiche erfolgt auf Grund der Theorie der Normalverteilung, ist aber hinsichtlich der Festsetzung der Grenzwerte Sache des Übereinkommens. Bei einem normal verteilten Kollektiv sind innerhalb des Bereiches 95,5% aller normalen (zufälligen) Variationen zu erwarten. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein außerhalb dieser Grenzen stehender Wert eine zufällig dorthin gerutschte Normalabweichung darstellt, entspricht somit 100 - 95,5 = 4,5 %. Bei 100 Messungen sind also nur 4,5 solche Extremabweichungen zu erwarten. Wenn sich zum Beispiel zwanzig die 5%-Grenze überschreitenden Werte ergeben, liegt die Vermutung nahe, daß etwas anderes als reiner Zufall die Hand im Spiel gehabt habe. Die Prüfung solcher Differenzen war Aufgabe dieser Arbeit.

Bei einer Abweichung kann mit großer Wahrscheinlichkeit bestimmt werden, daß sie nicht auf Zufall beruht; der umgekehrte Beweis, daß die Abweichung nur zufälliger Art ist, ist dagegen nie sicher zu führen. Dieses läßt sich daran zeigen, daß die Streuung der Mittelwerte bei Vergrößerung der Stichproben mit der Wurzel des Stichprobenumfanges abnimmt. Die Verteilung der Mittelwerte größerer Stichproben ist deshalb immer schmäler als die von kleineren, während die unendlich große Grundgesamtheit die kleinste Streuung besitzt.

In der Auswertung der Ergebnisse geht es um die Frage: Zufall oder Nichtzufall; hier ist stets so vorgegangen worden, als sollte der Nichtzufall gesichert werden.
Ist P (die Wahrscheinlichkeit der Abweichung) unter o,o5 - so ist der Unterschied als signifikant angesehen.
Ist P größer als o,o5 - so könnte es sich um einen Zufall handeln; die Interpretation ist jedoch vorsichtig zu wählen.
Die Prüfung der Signifikanz der Differenz zweier Mittelwerte ergibt die Abweichung t, mit der die Wahrscheinlichkeit P gesucht wird:

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{x}1}{s_D}$$

Die Standardabweichung s_D der Mittelwertsdifferenz wird bei Freiheitsgraden

$$n = N + N' - 2$$

kleiner als 6o wie folgt errechnet:

$$s_D = \frac{s^2_{x1}}{N} + \frac{s^2_{x2}}{N}$$

III. Zusammenfassung und Ergebnisse

Die Untersuchungen dieser Arbeit galten der Frage, ob die Polymerisation von Prothesenkunststoffen unter gleichen Temperaturbedingungen, jedoch in unterschiedlichem Milieu, (Trocken- oder Naßverfahren) einen Einfluß auf die mechanischen Qualitäten der Kunststoffe habe. Es wurden Prüfkörper hergestellt, die auf Biegefestigkeit, Schlagzähigkeit, Härte

und Dauerbiegefestigkeit geprüft wurden. Die drei zuerst genannten Methoden sind genormte Verfahren, die letzte ist eine von vielen Prüfarten.

Um zu erkennen, ob die Prüfungsergebnisse Zufällen zuzuschreiben sind, wurden die errechneten P der Seiten 23, 29, 33 und 39 auf der Seite 45 unten und auf der Seite 46 noch gesondert zusammengefaßt.

Die Frage nach der besseren Verarbeitungsmethode ist nach den Ergebnissen dieser Untersuchungen nicht eindeutig zu beantworten. Allein für Stellon hat sich ergeben, daß es seine besseren mechanischen Qualitäten bei Verarbeitung im nassen Milieu hat.

Abschließend kann gesagt werden, daß eine Empfehlung der einen oder anderen Verarbeitungsmethode nicht gegeben werden kann, da beide Verfahren Vorteile wie auch Nachteile aufweisen und die Ergebnisse beider Methoden annähernd gleich ausfallen. Wichtig dabei ist, daß die unbedingte Forderung nach der Polymerisation im trockenen Milieu ihre Bestätigung nicht finden konnte, zumindest, was die rein materialtechnischen Fragen betrifft.

Vergleich: Naß - Trocken - Verarbeitung

Verglichene Materialien	Biege-festigkeit	Schlag-zähigkeit	Härte	Dauerbiege-belastung
Paladon	$0{,}40<P<0{,}50$	$0{,}02<\underline{P}<0{,}05$	$\underline{P}<0{,}001$	$0{,}30<P<0{,}40$
Paladon "sp"	$0{,}20<P<0{,}30$	$0{,}50<P<0{,}60$	$0{,}05<P<0{,}10$	$0{,}70<P<0{,}80$
Stellon	$0{,}60<P<0{,}70$	$0{,}01<\underline{P}<0{,}001$	$0{,}70<P<0{,}80$	$0{,}90<P$
Optodont	$0{,}90<P$	$0{,}50<P<0{,}60$	$\underline{P}<0{,}001$	$0{,}01<\underline{P}<0{,}001$

Tabellarische Übersichten

TROCKEN -
Verfahren

	Biege-festigkeit	Schlag-zähigkeit	Härte	Dauerbiege-belastung
Paladon - Paladon "sp."	0,01>P>0,001	0,70<P<0,80	0,05<P<0,10	0,60<P<0,70
Paladon - Stellon	0,10<P<0,20	0,02<P<0,05	0,50<P<0,60	0,01>P>0,001
Paladon - Optodont	P<0,001	P<0,001	P<0,001	0,40<P<0,50
Paladon "sp." - Stellon	0,20<P<0,30	0,02<P<0,05	0,80<P<0,90	0,01<P<0,02
Optodont - Stellon	0,01>P>0,001	0,02<P<0,05	P<0,001	0,01<P<0,02
Paladon "sp." - Optodont	P<0,001	P<0,001	P<0,001	0,40<P<0,50

NASS -
Verfahren

Paladon - Paladon "sp."	0,50<P<0,60	0,01>P>0,001	P 0,001	0,02<P<0,05
Paladon - Stellon	0,70<P<0,80	0,01>P>0,001	0,20<P<0,30	P<0,001
Paladon - Optodont	P<0,001	0,60<P<0,70	P<0,001	P<0,001
Paladon "sp." - Stellon	0,40<P<0,50	P>0,90	P<0,001	P<0,001
Optodont - Stellon	P<0,001	0,01>P>0,001	P<0,001	0,10<P<0,20
Paladon "sp." - Optodont	P<0,001	0,01>P>0,001	P<0,001	P<0,001

Literaturverzeichnis

1. Appenzeller, M. — Materialprüfungen an Zahnprothesenkunststoffen. S.M.f.Z. 1952/5

2. Abel, H. — Homogene Paladontechnik. DZZ 1952/15

3. Bauer, W. — Herstellung und Eigenschaften des Polymethacrylsäuremethylesters und seine Anwendung als organisches Glas in der Zahnheilkunde. Kunststoffe 1948/1

4. Bauer, W. — Schnellmethode zur Bestimmung der Vollständigkeit der Polymerisation von Methacrylharzen. Kunststoffe 1950/3

5. Bauer, W. — Aufbau und Eigenschaften von Dental-Kunststoffen. Kunststoffe 1948/10 S. 208

6. Bauer, W. — Die Polymerisation in der Zahnheilkunde. Zahntechnik 1950/9

7. Bauer, W. — Die Methacrylaera in der Zahnheilkunde. DZZ 1948/18

8. Bauer, W. — Wie soll polymerisiert werden. Zahnärztliche Welt 1951/1

9. Bauer, W. — Methacrylkunststoffe und ihre Verarbeitung. Zahnärztliche Welt 1950/12

10. Bauer, W. — Kunststoff und Zahnarzt. Zahnärztliche Praxis 1951/6

11. Burbach, W. — Über die Grenzen der Verarbeitungsmöglichkeiten des Kunststoffes in der Zahnärztlichen Prothetik. Zahnärztliche Rundschau 1946/2

12. Dietrich, H. — Die fehlerfreie Verarbeitung des Acrylatkunstharzstoffes durch Anwendung eines neuen Arbeitsverfahrens. Zahnärztliche Praxis 1951/3

13. Eichner, K. — Paladonverarbeitung. Zahnärztliche Rundschau 1954/15

14. Eichner, K. — Leitfaden zahnärztlicher Werkstoffe und ihrer Verarbeitung. Buch: Berlinische Verlagsanstalt 1960

15. Falck, K. — Paladonverarbeitung. DZZ 1949/2

16. Fink, R. — Neue Erfahrungen in der Kunstharztechnik. (Trockenpolymerisation). Zahnärztliche Welt 1950/22

17. Geier, W. — Der heutige Stand der Kunststoffprothetik unter besonderer Berücksichtigung meiner Erfahrungen aus den Jahren 1940-1943. Zahnärztliche Rundschau 1943/3

18. Geier, W. — Kritische Bemerkungen. DZZ 1947/S. 479

19. Geigy — Medizin und Statistik. aus "Wissenschaftliche Tabellen Geigy"

20. Gerke, J. und Gerlich, K. — Kritische Betrachtungen der dentalen Kunstharze. 1950/S.93

21. Gering, W. — Zur Kunststoffverarbeitung. DZZ 1949/2

22. Haefeli, M. — Aufbau und Eigenschaften von Dentalkunststoffen. Stomatologie für Zahnmediziner 1947/11-12

23. Haefeli, M. — Aufbau und Eigenschaften von Dentalkunststoffen. DZZ 1949/8

24. Henkel, G. — Molekulargewichtsbestimmungen von Kunststoffen. DZZ 1953/13

25. Hennicke, A. — Neue Erkenntnisse bei der Polymerisation zahnärztlicher Kunststoffe. Zahnärztliche Praxis 1954/13

26. Hennicke, A. — Über die Verträglichkeit der Kunststoffe im Mund. Zahnärztliche Praxis 1950/4

27. Hennicke, A. — Kunststofftechnologische Fragen bei Bearbeitung von Prothesenwerkstoffen. Zahnärztliche Praxis 1950/3

28. Holzapfel, A. — Zum Problem der Kunststoffe. Zahntechnik 1949/11

29. Holzhausen, B. — Homogenitätsstörungen des Paladons und Wege zu ihrer Vermeidung. Diss. 1955 Berlin

30. Ilg, V.K. — Untersuchungen über thermische Ausdehnungskoeffizienten des Paladons. Stomatologie 1949/2

31. Janke, G. — Tendenzen der Kunststoffverbesserung. Zahntechnik 1949/17

32. Janke, G. — Die Abhängigkeit der Protheseneigenschaften von der Laborverarbeitung. DZZ 1952/2

33. Janke, G. — Betrachtungen über Kunststoffe. DZZ 1954/4

34. Janke, G. — Die monomerfreie Prothese. DZZ 1954/7

35. Janke, G. — Materialgerechte Bearbeitung von Kunststoffen in der zahnärztlichen Praxis. Zahnärztliche Rundschau 1951/1 und 2

36. Janke, G. — Die fehlerfreie Verarbeitung der Acrylatkunststoffe durch Verwendung eines neuen Arbeitsverfahrens. Zahnärztliche Rundschau 1952/13 und 14

37. Janke, G. — Über ein einfaches bewährtes System zur materialgerechten Herstellung formgenauer und formstabiler Zahnprothesen. Dentallabor 1953/1

38. Janke, G. — Über das Residualmonomer und die Schnellmethode nach W. Bauer zur Bestimmung desselben. Stomatologie 1953/2

39. Janke, G. — Kunststoffverarbeitung. aus"Leitfaden zahnärztlicher Werkstoffe" von K. Eichner

4o. Junck, K. — Unerwünschtes in der Kunststofftechnik. Zahnärztliche Rundschau 1947/S. 28o

41. Kauerauf, F. — Kunststoffverarbeitung. Zahnärztliche Welt 1949/1o

42. Kraft, E. — Über die Paladonpolymerisation unter atmosphärischem Überdruck. DZZ 1945/11

43. Kraft, E. — DZZ 14/1959

44. Kruse, H. — Vergleichende Untersuchungen über moderne Kunststoffverarbeitungsmethoden. Diss. Berlin 1952

45. Fa. Kulzer — Literatur über Paladon.

46. Lembrich, H. — Über die Technik der Verarbeitung von Kunststoffen. Zahnärztliche Welt 194o/34 und 35

47. Matthews, E. — Die Polymerisation von Acrylatharzen. Zahntechnik 1951/5

48. Mainz, kons.Abt. — Neue Erkenntnisse über das Aushärten von Kunststoffen. Zahntechnik 1952/14

49. Miersch, E. — Messungen von Deformationen bei zahnärztlichen Prothesen aus Paladon nach Herstellung durch verschiedene Polymerisationsmethoden. Diss. Berlin 1952

5o. Mühlhäusler, M. — Beitrag zum Thema Kunststoffe. Zahnärztliche Welt 1949/2o

51. Müller, O. — Ein anderer Weg zur Ausschaltung der Fehlerquellen bei der Paladonverarbeitung. DZZ 1954/4

52. Passow, G. — Kontraktionsausgleich und Wasseraufnahme bei Kunststoffprothesen. Zahntechnik 1955/2

53. Ploch, E. — Meine Erfahrungen mit Paladon. Zahnärztliche Rundschau 1949, S.2099

54. Rehberg, H.-J. — Über die Verarbeitung durchsichtigen Prothesenmaterials. Zahnärztliche Rundschau 1953/4

55. Rehberg, H.-J. — Untersuchungen über die Härte des Gipses besonders nach Hitzeeinwirkung. Zahnärztliche Rundschau 1950/12

56. Rehberg, H.-J. — Ein neues Verfahren zur Erzielung glatter Prothesenauflageflächen. Zahntechnik 1950/18

57. Rehberg, H.-J. — Prüfung von Kunststoffen. Aus "Leitfaden zahnärztlicher Werkstoffe von K. Eichner

58. Rink, G. — Studium über die Polymerisation und Mängel der heutigen Verarbeitungsweise des Kunststoffes.

59. Rink, G. — Zur Polymerisation unserer Prothesenwerkstoffe. DZZ 1954/5

60. Ritze, H. — DZZ 12/1957 Heft 21 S. 1470

61. Saetzler, K. — Fortschritte in der Verarbeitung von Kunststoffen. Zahnärztliche Welt 1950/22

62. Schmidt, A. — Chemie der Kunststoffe. Aus "Leitfaden zahnärztlicher Werkstoffe von K. Eichner

63. Schmitt, K.H. — Die Weiterentwicklung der Kunststoffprothese. Zahnärztliche Rundschau 1951/ S. 92

64. Schröder, A. — Über die Abhängigkeit der Prothesenqualität von Polymerisationsbedingungen. Stomatologie f.Z. 1953/11

65. Schwieren, E. — Kunststoffprobleme. Zahnärztliche Welt 1949/20

66. Selbach, F.W. — Über die Technik naß verarbeiteter Kunststoffe. Zahnärztliche Welt 1948/3

67. Selbach, F.W. — Kunststoffproblem. Zahnärztliche Welt 1949/3 und 4

68. Selbach, F.W. — Geschichte, Theorie und Praxis der naß verarbeiteten Kunststoffe. DZZ 1948/17 und 18

69. Selbach, F.W. — Theoretische und praktische Kunststoffprobleme. DZZ 1949/22

7o. Stocker, K. — Wann Kautschuk, wann Paladon? Zahntechnik 195o/5 und 6

71. Strack, R. — Für und Wider Kunststoffe. DZZ 1947/ 4,7,8,11

72. Teeke, H. — Aus der Praxis der Kunststofferarbeitung. Zahntechnik 1949/22

73. Thiele, A. — Ursache und Vermeidung von Mißerfolgen bei der Paladonverarbeitung. Zahnärztliche Reform 1954/S.192o

74. Titkemeyer, W. — Werkstoffgerechte Polymerisation der Kunststoffe. Zahnärztliche Praxis 1951/3

75. Titkemeyer, W. — Die Verwirklichung fortschrittlicher Polymerisationsverfahren bei den naß zu verarbeitenden Kunststoffen. Zahnärztliche Welt 1951/11

76. Titkemeyer, W. und Meyer — Über die Möglichkeit wesentlicher Verbesserungen zahnärztlich benutzter Kunststoffe. Zahnärztliche Welt 195o/19

77. Uhlig, H. — Über die Blasenbildung bei der Paladonpolymerisation. DZZ 1951/24

78. Uhlig, H. — Zahnärztliche Kunststoffe. DZZ 1951/24

79. Uhlig, H. — Bedeutung und Anwendungsbreite der Methacrylate in der Zahnheilkunde unter besonderer Berücksichtigung ihrer Dauerbiegefestigkeit im Lichte werkstoffempfindlicher und klinisch-prothetischer Betrachtungen. Habil. Kiel 1951

8o. Uhlig, H. — Schwundlenkung bei Kunststoffprothesen. Zahnärztliche Praxis 1952/4

81. Uhlig, H. — Ist es für die Praxis erforderlich, die bisher üblichen Polymerisationsverfahren chemoplastisch verarbeiteter Kunststoffe zu ändern, um eine Qualitätssteigerung der Werkstoffe zu erreichen? Zahnärztliche Rundschau 195o/16 u. 17

82. Weißhaar, H.W. — Wir verarbeiten Kunststoff. Zahnärztliche Rundschau 1942/2

83. Wupper, H. — Kritische Untersuchungen der verschiedenen Polymerisationsverfahren. Zahnärztl. Reform 1953/ 19 bis 24.

Curriculum vitae

Am 28. Juni 1935 wurde ich, Klaus-Jürgen Stawecki, als Sohn des Arztes Dr. Joachim Stawecki und seiner Ehefrau Eva, geborene Sackersdorff, in Königs-Wusterhausen bei Berlin geboren.
Vom Jahre 1941 bis zur Evakuierung unserer Familie bei Kriegsende nach Behrensen bei Hameln besuchte ich die Volksschule in Königs-Wusterhausen. In Hameln wurde ich in die dortige Oberschule für Jungen aufgenommen. Meine Schulzeit beendete ich im Juli 1955, als ich in Berlin-Lichterfelde meine Reifeprüfung bestand.
Anschließend arbeitete ich acht Monate in der Industrie, um mir den Beginn des Studiums der Zahnheilkunde an der Freien Universität Berlin im Sommer-Semester 1955 zu ermöglichen.
Nach fünf vorklinischen Semestern legte ich die zahnärztliche Vorprüfung ab und nach weiteren fünf Semestern, im August 1960, beendete ich die zahnärztliche Prüfung, ebenfalls an der Freien Universität Berlin.
Ich bin zur Zeit in einer zahnärztlichen Praxis in Berlin als Assistent tätig.

Nachsatz

Am Ende dieser Arbeit möchte ich denen danken, die ihren Teil zum Entstehen derselben beigetragen haben.

Mein herzlichster Dank gilt Herrn Professor Dr. Kirsten für die freundliche Anvertrauung dieses Themas.

Die vielen sachkundigen Anregungen von Herrn Oberarzt Dr. Eichner, sowie sein reges Interesse an der Durchführung dieser Arbeit verpflichten mich zu besonderem Dank.

Die Unterstützung des Herrn Salewski jr. von der Bundesanstalt für Materialprüfung in Berlin-Dahlem, wo auch ein großer Teil der Prüfungen an den dort befindlichen Geräten vorgenommen wurde, habe ich dankbar entgegengenommen.

Aufrichtigen Dank sagen möchte ich Herrn Professor Freudenberg, dessen geduldige Anleitung und Unterweisung in der statistischen Auswertung mir erst die Möglichkeit einer genauen Bewertung der Ergebnisse gab.